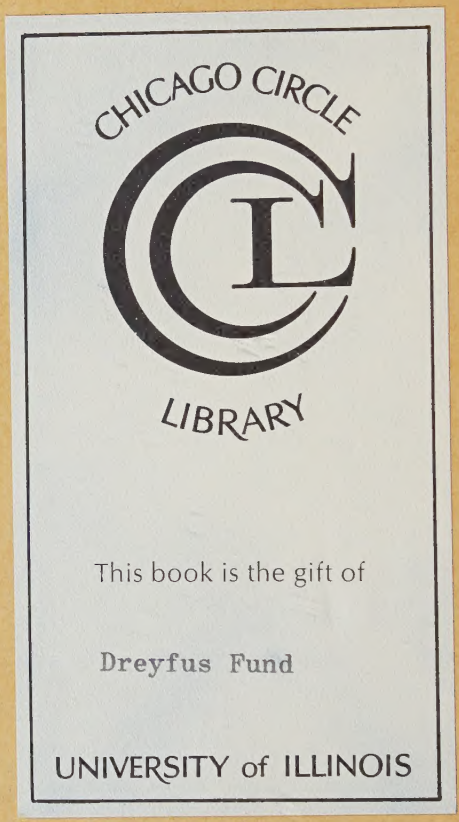
UNIVERSITY OF ILLINOIS
AT CHICAGO
801 S. MORGAN
CHICAGO, IL 60607



ANNALES
DE CHIMIE

QD
1
A716
ser.12
v.5
1950
PER

DOUZIÈME SÉRIE

des ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

ANNALES

DE CHIMIE

PAR MM.

M. DELÉPINE et P. LEBEAU

TOME 5

— 1950 —

MASSON ET C^ie^, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VI^e^

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU SYSTÈME PLOMB-OXYGÈNE

Par Théodore KATZ

INTRODUCTION

On peut résumer l'ensemble des travaux sur les oxydes de plomb en décrivant le diagramme plomb-oxygène (fig. 1) de la façon suivante :

1° Il est établi depuis longtemps que le *protoxyde de plomb* existe sous deux formes polymorphes : une variété jaune, orthorhombique, PbOβ, stable à température élevée et une variété rouge, quadratique, PbOα, stable à basse température. Mais ce n'est que tout

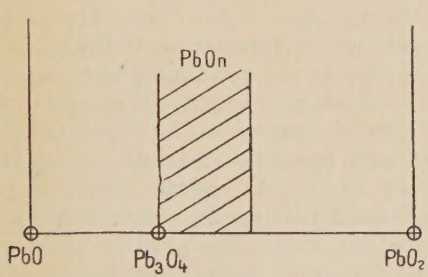


Fig. 1. — *Diagramme plomb-oxygène* d'après l'ensemble des travaux antérieurs. Entre Pb_3O_4 et $PbO_{1,57}$ s'étend, d'après certains auteurs (5), le domaine d'existence d'une phase unique.

récemment que Pamfilov (1) a montré que la transformation PbOα ⇄ PbOβ est une transformation énantiotrope dont la température d'équilibre est 489°.

La question de la solubilité de l'oxygène dans ces deux phases n'est pas encore élucidée. D'après Le Blanc et Ebérius (2), ces deux variétés seraient susceptibles de dissoudre de l'oxygène jusqu'à la composition $PbO_{1,10}$. Byström (3), qui a fait des mesures précises des paramètres cristallins de ces deux phases à l'état oxydé en déduit que la solubilité de l'oxygène y est nulle ou très faible. Pamfilov (1) enfin, montre que seule la variété rouge est oxydable, la variété jaune (ou β) n'étant oxydée qu'après transformation en PbOα.

2° A l'autre extrémité du diagramme se situe le *peroxyde*, PbO_2, qui d'après Le Blanc et Ebérius (2) d'une part, Clark, Schieltz et Quirke (4), d'autre part, posséderait un domaine d'homogénéité s'étendant jusqu'à la composition $PbO_{1,66}$. Byström (3), au contraire,

Ann. de Chim., 12e série, t. 5 (Janvier-Février 1950).
blication périodique bimestrielle.

déduit de la très faible variation des paramètres, que PbO_2 ne peut subir que de petits écarts à sa composition stœchiométrique : il lui assigne une limite proche de $PbO_{1,95}$.

3° Entre le protoxyde et le peroxyde, seul le *minium*, Pb_3O_4 apparaît comme un véritable composé défini. Tous les auteurs s'accordent pour lui attribuer cette composition qui ne tolérerait que de très faibles variations.

4° A côté du minium s'étend *le domaine d'existence d'une autre phase*, à laquelle son cliché de diffraction des rayons X a fait attribuer une symétrie cubique ou pseudo-cubique, mais dont la véritable nature chimique reste très discutée.

Le Blanc et Ebérius (2) la considéraient comme une variété noire de minium, susceptible de dissoudre ou de céder de l'oxygène en phase unique entre les limites $PbO_{1,66}$ et $PbO_{1,43}$. Laffitte et Holtermann (5), qui ont fait une étude chimique très complète, admettent la formation de solutions solides entre PbO et le composé défini Pb_7O_{11}, limite qu'ils ont observée dans leurs expériences d'oxydation de PbO sous pression ou de dissociation de PbO_2.

D'autres auteurs considèrent que deux phases coexistent dans cette région du diagramme plomb-oxygène. C'est ainsi que Rencker (7) attribue les variations de composition à l'existence de deux composés définis, Pb_3O_4 et Pb_2O_3, possédant, comme les oxydes de fer correspondants, Fe_3O_4 et $Fe_2O_3\gamma$, la même structure. Pour Clark et Rowan (8), il s'agit d'un mélange du composé défini Pb_5O_8 et d'une phase qu'il désigne par PbO_x. Byström (3) enfin, qui a étudié la question en cristallographe, trouve également deux phases, α et βPbO_x, dont les zones d'homogénéité s'étendraient respectivement entre 1,66 et 1,50 d'une part, entre 1,51 et 1,47 d'autre part.

Ferrari (9) a signalé l'existence d'un sous-oxyde de plomb, Pb_2O, préparé par décomposition thermique de l'oxalate de plomb. Le Blanc et Ebérius (2) et, plus récemment Mlle Siramy (10) ont montré que l'oxyde de Ferrari était en réalité la phase pseudo-cubique dont nous parlons ici.

Disposant d'une technique radiocristallographique qui permet, d'une part, de déceler de faibles concentrations d'une phase étrangère, d'autre part, de faire des mesures précises des paramètres aux petits angles de diffraction, nous avons repris ces problèmes du point de vue cristallographique et du point de vue chimique. Nous avons essayé de déterminer de façon aussi précise que possible les limites de solubilité de l'oxygène dans les différents oxydes et de voir s'il n'apparaîtrait pas, dans les larges domaines de miscibilité soumis à notre examen, des composés définis parfaitement individualisés du point de vue structure.

Ce travail comprend trois parties :

1° *Les méthodes expérimentales.*

2° *L'étude de la phase pseudo-cubique.*

3° *L'étude des phases* PbO, PbO_2, Pb_3O_4 *et d'une nouvelle phase de composition* $PbO_{1,87}$.

Dans un appendice nous exposons la théorie des clichés de Debye-Scherrer des solutions solides orthorhombiques pseudo-cubiques, nécessaire à l'intelligence du chapitre II, puis nous montrons comment des mesures de densité permettent d'étayer l'hypothèse selon laquelle la phase pseudo-cubique serait une solution solide d'insertion ou à lacunes d'oxygène.

CHAPITRE PREMIER

LES MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

A. — Méthodes d'analyse chimique

L'étude du diagramme plomb-oxygène nécessite évidemment des déterminations très précises de la teneur en oxygène des divers oxydes de plomb. C'est pourquoi nous avons entrepris un examen critique des méthodes de dosage.

Dans tout ce qui suit, nous caractérisons la composition des oxydes de plomb par une formule PbO_n, mettant en évidence le nombre n d'atomes d'oxygène, liés à un atome de plomb. Le protoxyde PbO, est défini par la valeur $n = 1{,}00$, le minium, Pb_3O_4, par $n = 1{,}33$, et le peroxyde, PbO_2, par la valeur $n = 2{,}00$.

a) *Dosage du plomb à l'état de chromate.* — On attaque l'oxyde par un mélange d'acide acétique et d'eau oxygénée : il se produit une réaction de double décomposition entre l'eau oxygénée et le peroxyde PbO_n, qui se dissout aisément. L'excès d'eau oxygénée est éliminé par ébullition et le plomb est précipité à l'état de chromate par addition d'un excès de chromate de potassium. Le chromate de plomb est filtré, séché et pesé.

Dans ce dosage une erreur déterminée sur le poids du plomb entraîne une erreur environ dix fois supérieure sur l'oxygène. Cette méthode indirecte n'est donc pas très bien adaptée au dosage de l'oxygène. Nous préférons de beaucoup en faire le dosage direct.

b) *Réduction par l'hydrogène.* — Cette méthode a été utilisée par Mlle Siramy dans son diplôme d'études supérieures (10). L'oxyde est chauffé dans un courant d'hydrogène à une température suffisante pour le réduire à l'état de plomb :

$$PbO_n + nH_2 \rightarrow Pb + nH_2O.$$

L'eau formée est entraînée par le courant d'hydrogène puis, absorbée par du chlorure de calcium dans une série de tubes tarés, que l'on pèse.

c) *Décomposition thermique.* — Tous les oxydes supérieurs, calcinés à 650° à l'air, se décomposent suivant l'équation :

$$PbO_n \rightarrow PbO + 1/2\,(n-1)\,O_2.$$

Nous avons tenté d'appliquer cette propriété au dosage de l'oxygène. La méthode statique de mesure de la perte de poids à une température donnée ne permet pas de distinguer l'oxygène des impuretés volatiles comme l'eau ou le CO_2. C'est ainsi que pour un oxyde de composition $PbO_{1,94}$, nous avons trouvé des pertes de poids qui correspondraient aux formules de composition :

$$PbO_{2,06} - 2,07 - 2,06 - 2,08 - 2,08.$$

La meilleure méthode pour réaliser ce dosage par perte de poids est la pesée continue, préconisée et appliquée par M. Guichard et ses élèves. Nous avons utilisé, pour appliquer cette méthode, la thermobalance de Chévenard, qui donne des courbes enregistrées dont le tracé, très précis, permet de faire d'excellentes mesures. La courbe de la figure 2 représente la décomposition thermique, en température croissante, d'un oxyde dont la composition, déterminée par chlorométrie, peut être représentée par la formule $PbO_{1,49}$. Cette courbe fait apparaître un palier parfaitement horizontal, EF, correspondant au protoxyde PbO. A la température de fin d'expérience (680°) nous obtenons du PbO jaune ou PbOβ. Nous montrons par ailleurs que cet oxyde possède toujours la composition stœchiométrique. Aussi, préférons-nous utiliser son palier EF, plutôt que celui du minium, dans nos déterminations (fig. 2).

D'autre part, entre la température ambiante (O) et 380° (B) il se produit une perte de poids continue, que nous attribuons aux impuretés volatiles. Le point B, déterminé par extrapolation, définit donc la teneur en oxygène réelle du produit initial : cette composition est évidemment sujette à une petite indétermination. Si nous effectuons la correction de variation de la poussée de l'air, provoquée par son échauffement, nous trouvons pour le point B, produit initial, $n = 1,489$, résultat qui est en excellent accord avec le dosage chlorométrique ($n = 1,490$).

d) *Méthodes chlorométriques.* — L'oxygène en excès par rapport à la composition PbO, que contient un oxyde supérieur, peut oxyder l'acide chlorhydrique en libérant du chlore, suivant l'équation :

$$PbO_n + 2nHCl \rightarrow PbCl_2 + (n-1)\,Cl_2 + nH_2O.$$

Certains auteurs appellent cet oxygène, « oxygène actif ».

Le chlore libéré déplace l'iode d'une solution d'iodure de potassium et l'iode est dosé par une solution N/10 d'hyposulfite de sodium.

On a :

$$n = \frac{207.N.x + 2\,000\,P}{2\,000\,P - 16.N.x}$$

x étant le nombre de centimètres cubes d'hyposulfite, de titre N, nécessaire pour une prise d'essai d'oxyde de P grammes.

Ce dosage peut être réalisé suivant deux méthodes :

1° Dans un flacon bouché à l'émeri et préalablement débarrassé de l'air par un courant de gaz carbonique, on introduit rapidement, l'un après l'autre, la prise d'essai de l'oxyde, une solution d'iodure de potassium et de l'acide chlorhydrique ; on bouche et agite énergique-

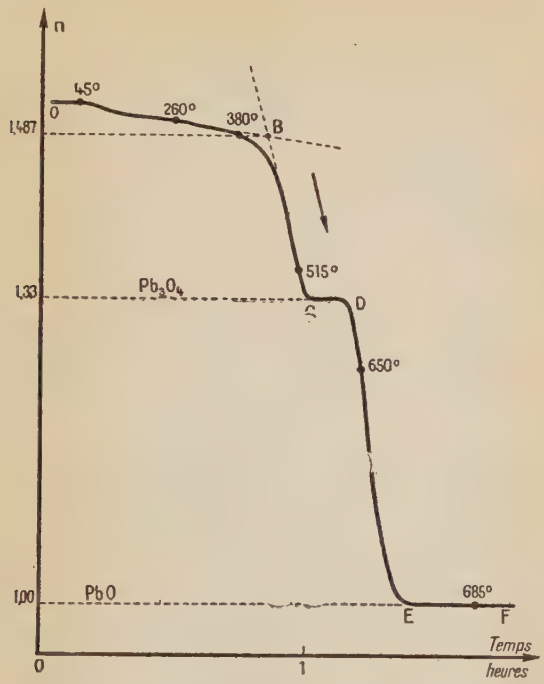


Fig. 2. — *Analyse d'un oxyde de plomb*, $PbO_{1,49}$, par décomposition thermique jusqu'au stade PbO, effectuée à l'aide de la thermobalance Chevenard. La partie OB de la courbe correspond aux impuretés volatiles (telles que H_2O, CO_2) du produit initial. Si l'on tient compte des variations de la poussée de l'air avec la température, on trouve, pour le point B, $n = 1{,}489$, ce qui est en excellent accord avec le dosage chlorométrique ($n = 1{,}490$).

ment à l'aide d'un agitateur mécanique. Au bout de trois heures la réaction est terminée ; on ouvre le flacon et l'on dose l'iode libéré en évitant l'entrée de l'air atmosphérique. Cette méthode a été utilisée par Muller (12) pour le dosage de l'oxygène « actif » des oxydes de manganèse. Nous avons tenté de l'appliquer aux oxydes de plomb

C'est l'élimination complète de l'air qui rend la méthode délicate.

L'oxygène de l'air est en effet capable d'oxyder l'acide chlorhydrique : un excès de chlore, proportionnel à la durée de l'agitation est libéré. Cependant, en prenant toutes les précautions que nous venons de décrire, nous avons effectué des dosages dont la précision est tout à fait comparable à celle que donne la seconde méthode chlorométrique, due à Bunsen.

2° *Méthode de Bunsen.* — Laffitte et Holtermann (5) ont étudié cette méthode dans leur travail relatif aux oxydes de plomb ; elle leur a donné entière satisfaction.

Nous avons utilisé l'appareil dont le schéma est représenté à la figure 3. Après avoir placé la prise d'essai dans le tube A, on introduit

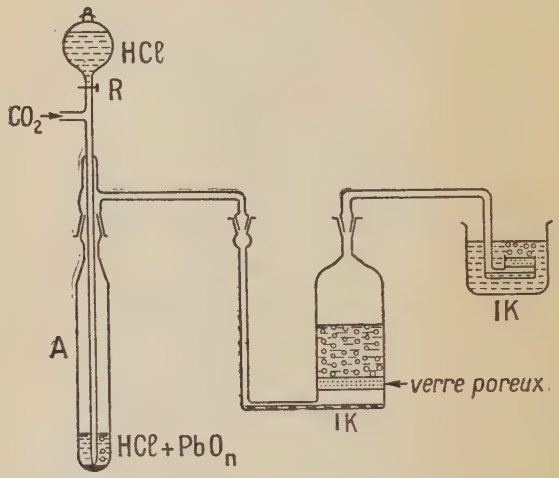


Fig. 3. — *Appareil de dosage de l'oxygène, dit « actif », dans les oxydes de plomb.*

Le chlore libéré par la réaction d'oxydation :

$$PbO_n + 2nHCl \rightarrow (n-1)Cl_2 + PbCl_2 + nH_2O$$ dans le tube A

est entraîné par un courant de gaz carbonique à travers deux absorbeurs contenant des solutions d'iodure de potassium.

de l'acide chlorhydrique par le robinet R et l'on établit un courant de gaz carbonique qui entraîne le chlore libéré vers deux absorbeurs contenant une solution concentrée d'iodure de potassium (fig. 3). La solution contenue dans le second absorbeur reste incolore, ce qui témoigne de l'efficacité de l'absorption. En faisant subir au récipient *A*, des chauffes et des refroidissements alternés, l'opération est terminée après une heure. On observe parfois à la fin de l'expérience, une coloration verte de la solution chlorhydrique de chlorure de plomb,

ce qui semble indiquer que, malgré les chauffages successifs, un peu de chlore reste fixé par cette solution. On peut éviter ce petit accident en chauffant le tube *A* dès que l'acide chlorhydrique est introduit.

Nous contrôlons la précision absolue de la méthode en substituant 5 cm³ d'une solution titrée de permanganate N/10 à la prise d'essai de l'oxyde ; cet essai constitue un dosage du permanganate dans notre appareil.

La fidélité de la méthode a été déterminée en effectuant une série de dosages :

Exemples. — Peroxyde de plomb : $n = 1{,}937$; 1,941.

Oxyde pseudo cubique : $n = 1{,}456$; 1,452 ; 1,451.

La valeur de n est connue à $\pm$ 0,003 près.

Cette méthode, parfaitement reproductible et très sensible, a été utilisée constamment au cours de ce travail.

Nous avons comparé les différentes méthodes en les appliquant à l'analyse d'un même oxyde de plomb ; c'est ainsi que nous avons trouvé :

Bunsen : $n = 1{,}489$; 1,494 ; 1,491.

Muller : $n = 1{,}50$.

Pesée continue : $n = 1{,}489$ (la correction de variation de la densité de l'air avec la température ayant été effectuée).

B. — Techniques de diffraction des rayons X

a) Etude du montage. — 1) *Description.* — La figure 4 représente le schéma du montage que nous avons utilisé. Ce montage a été imaginé par Guinier (13) qui l'a appliqué à ses belles recherches sur la diffusion centrale. Lacombe (14) l'a utilisé dans ses études sur les alliages légers. Faivre et Chaudron ont montré l'intérêt de ses propriétés de focalisation aux petits angles (15) (16). Il comprend :

une lame de quartz courbe, orientée de façon à réfléchir sélectivement le rayonnement Kα émis par l'anticathode ; une chambre de diffraction (type Seeman-Bohlin) sur la surface de laquelle on place l'échantillon et la pellicule photographique. La poudre à étudier est collée à l'aide d'un peu de graisse sur un support en celluloïd. Le diamètre de la chambre est de 72 mm.

2) *Etude critique.* — Ce montage possède trois propriétés remarquables, qui déterminent les conditions de son emploi :

α) Le rayonnement réfléchi par la lame cristalline est composé uniquement de la longueur d'onde que l'on veut utiliser, $\lambda K\alpha$, et de ses harmoniques. Tout le spectre continu est radicalement supprimé. On sait que la majeure partie du voile que l'on observe sur les clichés obtenus avec des chambres de faible diamètre est due aux rayons X

de courtes longueurs d'ondes appartenant à ce spectre continu. En l'absence totale de ce voile, on peut, lorsqu'on veut déceler une phase étrangère, surexposer considérablement le cliché. Notre montage est, de ce fait, d'une extrême sensibilité pour la recherche qualitative des phases.

Il permet également de faire des dosages de phases dans leurs mélanges car, les clichés, à fond très clair, qu'il donne se prêtent très bien à l'enregistrement microphotométrique.

β) Le pinceau de rayons X réfléchi sélectivement par la lame courbe est focalisé. La chambre de Seeman-Bohlin conserve, pour les faisceaux diffractés par la préparation, cette importante propriété. Une étude optique des chambres de diffraction ordinaires montre :

— que les raies sont infiniment plus larges aux petits qu'aux grands angles de diffraction ;

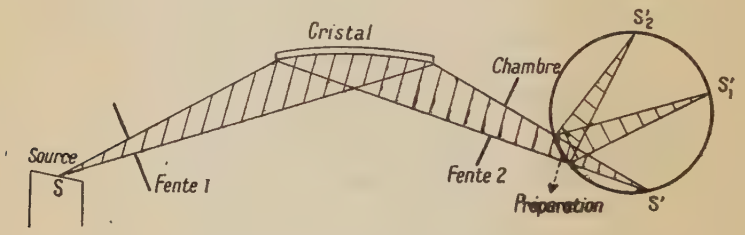


Fig. 4. — *Schéma général du montage de diffraction des rayons X.*

Une chambre de focalisation de Seeman-Bohlin est placée derrière un monochromateur à lame courbe. Les faisceaux diffractés par la préparation convergent, le long de petits segments verticaux de traces $S'_1S'_2$..., etc., sur la surface cylindrique de la pellicule photographique.

— que, pour les substances très absorbantes, le volume utile de la préparation est extrêmement faible pour les petits angles de diffraction.

Le montage Seeman-Bohlin-Guinier donne, au contraire, aux petits angles, des raies très fines et intenses. Cette finesse des raies aux petits angles est très précieuse dans l'étude des substances douées de pseudo-symétrie qui nécessite un pouvoir de résolution très élevé.

γ) La chambre de Seeman-Bohlin est, à diamètre égal, deux fois plus dispersive que les chambres de diffraction symétriques.

Il convient, cependant, de remarquer que ces qualités ne peuvent être utilisées, en pratique, qu'entre certaines limites. Une étude plus détaillée révèle, en effet, deux causes d'élargissement des raies :

α) L'incidence oblique des rayons diffractés sur la pellicule photographique, à double couche sensible, provoque un léger dédouble-

ment de l'image. C'est ainsi qu'un rayon, incliné à 45°, produirait un élargissement de la raie égal à l'épaisseur de la pellicule. Soit, pour les pellicules que nous utilisons : AB = AC = 0,23 mm. (fig. 5). Pratiquement nous disposons la chambre de telle sorte que le rayon diffracté sous l'angle $\theta = 15°$, soit normal à la pellicule. Dans ces conditions l'élargissement des raies reste faible dans le domaine angulaire de 5° à 25°.

β) Le rayonnement réfléchi par le cristal de quartz n'est pas rigoureusement monochromatique : en raison surtout des dimensions de la source de rayons X (plusieurs 1/10 mm.) le cristal réfléchit à la fois les deux composantes $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du doublet Kα. Il en résulte que l'image S' de la source S (impact des électrons sur l'anticathode) est double : elle est constituée par deux images $S'\alpha_1$ produite par les rayons X de longueur d'onde $K\alpha_1$ et $S'\alpha_2$ par les rayons X de longueur d'onde $K\alpha_2$.

Faivre (16), a montré que, si l'on utilise seulement la partie du

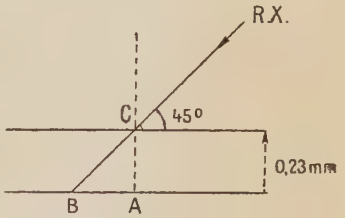


Fig. 5. — *Élargissement des raies* provoqué par l'incidence oblique des rayons diffractés sur la pellicule photographique à double couche sensible. Pour une incidence de 45° cet élargissement est égal à l'épaisseur de la pellicule, soit 0,23 mm. pour les pellicules Kodak Définix.

cliché de diffraction pour laquelle le dédoublement $K\alpha_1 K\alpha_2$, provoqué par la préparation, est en sens inverse de celui qui est dû au cristal, on obtient, dans une zone assez large, une superposition suffisante des spectres $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$. La figure 4 montre la disposition à donner à la chambre de Seeman-Bohlin pour utiliser dans les meilleures conditions cette partie du cliché. Dans notre montage (quartz de Johannson de rayon R = 300 mm., réflexion $10\bar{1}1$. $\theta = 13°21'$, chambre de Seeman-Bohlin $\Phi = 72$ mm.), les spectres $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ sont en coïncidence pour $\theta = 16°$. L'élargissement des raies, dû au défaut de monochromatisation, est encore faible dans le domaine 5°-25°, qui entoure cette position de stigmatisme chromatique.

Nous avons voulu voir s'il était possible, en pratique, d'accroître la finesse des raies en supprimant ces deux causes d'élargissement. Il faut observer que l'élargissement des raies, dû à l'imperfection du réseau des cristallites diffractants, décroît lorsque θ diminue. Aux petits angles, l'élargissement provoqué par les défauts du montage peut le dépasser. Il est alors très important d'éliminer ces défauts dans toute la mesure du possible.

b) Tentatives pour accroître la finesse des raies. — Il est bien évident que la finesse des raies tient à la fois à l'état de cristallisation, à la perfection des cristaux de la substance étudiée et aux qualités optiques de la chambre de diffraction des rayons X utilisée.

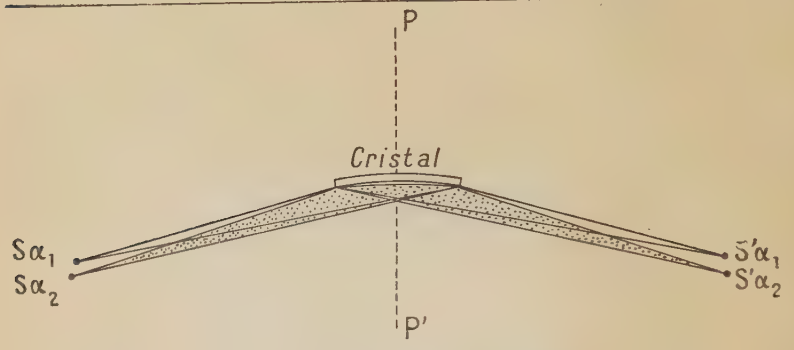


Fig. 6. — *Marche des rayons* $K\alpha_1$ *et* $K\alpha_2$ dans le montage à monochromateur. Les sources $S\alpha_1$ et $S\alpha_2$, comme, d'ailleurs, leurs images $S'\alpha_1$ et $S'\alpha_2$ qui peuvent être observées directement, sont nettement séparées à la surface de l'anticathode.

Fig. 7. — *Aspect de l'image double* $S'\alpha_1$ $S'\alpha_2$ observée sur le cylindre de focalisation.

1) *Suppression de la double couche.* — Nous supprimons la seconde couche sensible par un traitement à l'iode après développement de la pellicule. L'expérience a montré que, pour un affaiblissement d'environ 1/3 du cliché, on ne produit qu'une faible amélioration de la finesse des raies. La cause d'élargissement envisagée ici semble négligeable vis-à-vis des autres causes d'élargissement.

2) *Elimination de* $\lambda K\alpha_2$. — Rose (17) élimine radicalement α_2 en utilisant une chambre de diffraction symétrique et en diaphragmant à la position de focalisation, qu'il fixe à l'entrée de la chambre. Malheureusement, ce montage ne conserve pas les propriétés de focalisation qui sont indispensables aux petits angles de diffraction. Nous avons essayé d'éliminer α_2 tout en conservant la chambre de Seeman-Bohlin.

α) *Principe.* — Les propriétés de symétrie du chemin parcouru par les rayons X, par rapport au plan de symétrie PP' de la lame (fig. 6), entraînent une identité de structure de la source S, et de son image, S'. Le fait expérimental que les images $S'\alpha_1$ et $S'\alpha_2$, larges de 0,03 mm. chacune, sont séparées, dans notre montage, par une distance de 0,08 mm. (fig. 7) démontre que les points-sources $S\alpha_1$ et

$S\alpha_2$, relatifs aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$, sont eux-mêmes séparés par une distance de 0,08 mm. Puisque les sources $S\alpha_1$ et $S\alpha_2$ sont séparées géométriquement, on peut espérer, en utilisant une anticathode « double » dont une moitié est constituée par du cuivre et l'autre par le métal M, éliminer totalement le rayonnement $K\alpha_2$. Il suffit, en effet, de disposer cette anticathode « double » de telle sorte que la position de la source $S\alpha_1$, imposée par l'orientation du cristal, se trouve sur le cuivre et que la source $S\alpha_2$ tombe sur le métal M qui émet un rayonnement ne satisfaisant pas à la condition de Bragg pour l'orientation choisie pour le cristal (fig. 8). L'expérience confirme entièrement ces prévisions.

β) *Réalisation.* — Nous avons réalisé, en pratique, des anticathodes doubles de deux types différents :

Anticathode à deux plages de même surface. — Nous usons à la lime la moitié de la surface d'une anticathode de cuivre, dont l'autre

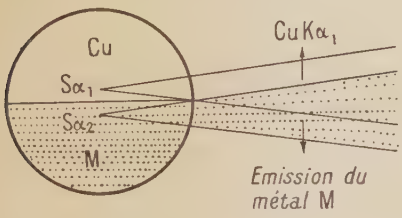


Fig. 8.

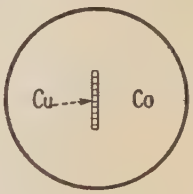


Fig. 9.

Fig. 8. — *Fonctionnement d'une « anticathode double », permettant d'éliminer le rayonnement* $K\alpha_2$ *du cuivre.*

Le cristal monochromateur réfléchit uniquement le rayonnement $CuK\alpha_1$, issu d'un point $S\alpha_1$ de l'anticathode et, le rayonnement $CuK\alpha_2$, issu d'un point différent $S\alpha_2$. Si l'anticathode double est orientée de telle façon que les électrons rencontrent au point $S\alpha_2$ non pas du cuivre, mais le métal M convenablement choisi, le cristal ne peut réfléchir aucun rayonnement $K\alpha_2$.

Fig. 9. — *Anticathode à source fine* associée à un cristal monochromateur.

moitié est recouverte par un vernis cellulosique. Nous déposons par électrolyse du nickel puis du cobalt sur la plage usée. La plage de cobalt est amenée au même niveau que la plage de cuivre (fig. 8).

Anticathode à trait fin. — Ce procédé permet de réduire considérablement les dimensions de la source de rayons X utilisée. Beaucoup plus délicat à mettre en œuvre que le précédent, il peut cependant être beaucoup plus efficace dans certaines applications. A l'aide d'un cheveu on trace un trait très fin de peinture sur l'anticathode de cuivre que l'on attaque ensuite par l'acide nitrique, de façon à mettre en relief une petite ligne médiane. La partie de l'anticathode attaquée est recouverte d'un dépôt électrolytique de cobalt (fig. 9).

Quelle que soit la technique utilisée, il est essentiel que la ligne de séparation Cu-Co soit parfaitement rectiligne à quelques centièmes de millimètre près.

γ) *Résultats.* — Nous avons réalisé quelques diagrammes de poudre avec le rayonnement parfaitement monochromatique, $CuK\alpha_1$, obtenu par cette technique. On observe effectivement une amélioration sensible de la finesse des raies.

Malheureusement, les anticathodes ainsi constituées ne se sont pas révélées très stables à l'usage : nous travaillions avec un tube démontable dans lequel le vide n'était pas très poussé. Une intense pulvérisation de tungstène nous astreignait à un décapage quotidien de l'anticathode : ce décapage altérait rapidement la ligne de séparation cuivre-cobalt. Il est probable qu'avec un générateur de rayons X à vide très poussé, exigeant un nettoyage après 200 ou 300 heures de fonctionnement seulement, ce défaut de stabilité n'aurait pas eu d'aussi graves conséquences. On peut craindre, cependant, qu'il se produise, sous l'influence de l'échauffement local considérable, auquel est soumise la ligne de séparation des deux métaux, une diffusion mutuelle de ces métaux, qui compromettrait irrémédiablement la définition géométrique rigoureuse de la source de rayons X.

C. — Mesure des paramètres d'écart a la symétrie-limite dans les pseudo-symétries

1) *Calcul de la sensibilité.* — La détermination des paramètres d'écart à la symétrie-limite, dans le cas d'une pseudo-symétr e, se ramène à la mesure des écarts, ΔN, des carrés des distances des nœuds du réseau réciproque (voir appendice I) qui sont des fonctions simples de ces paramètres. Comment varie la sensibilité de cette mesure avec l'angle de diffraction ?

Calculons la variation $\Delta\theta$ de l'angle de diffraction correspondant à une variation ΔN donnée de N. Si l'on différentie la relation de Bragg par rapport à l'équidistance a des plans réticulaires et à l'angle de diffraction θ (λ étant constante), il vient :

$$2da.\sin\theta + 2a.\cos\theta.d\theta = 0$$

et :

$$d\theta = -\frac{da}{a}.\operatorname{tg}\theta.$$

Remplaçons dans cette équation a_{hkl} par sa valeur, tirée de l'équation de définition :

$$a_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{N_{hkl}}} \qquad \text{ou} \qquad a_{hkl} = N_{hkl}^{-1/2}$$

Il vient :

$$da = -1/2.N^{-3/2}.dN = -1/2.a^3.dN$$

et :

$$\frac{da}{a} = -1/2.a^2.dN\ ;$$

et comme d'après l'équation de Bragg :

$$a^2 = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \frac{1}{\sin^2\theta}\ ,$$

il vient :

$$\frac{da}{a} = -\frac{\lambda^2}{8} \cdot \frac{1}{\sin 2\theta}\ .dN.$$

On a donc :

$$d\theta = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \frac{1}{\sin 2\theta}\ .dN$$

et finalement :

$$\Delta\theta = \frac{\lambda^2}{4 \sin 2\theta}\ .\Delta N. \qquad (1)$$

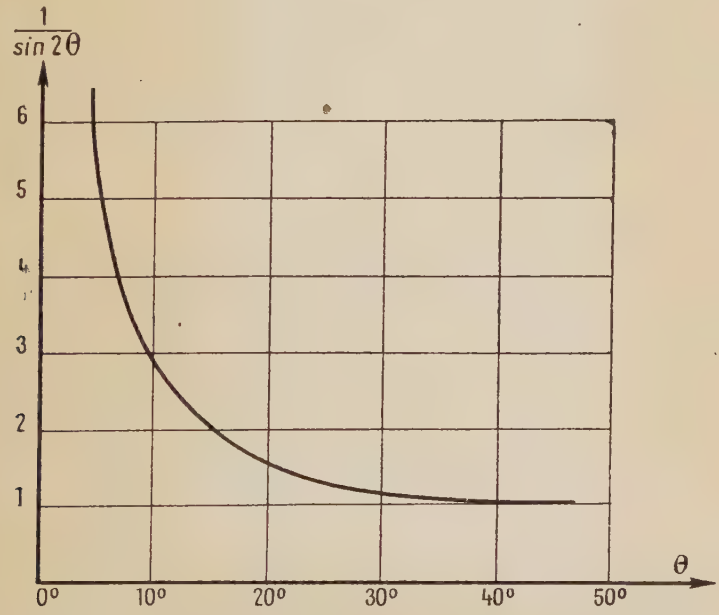


Fig 10. — *Variation de la sensibilité des mesures de pseudo-symétrie* en fonction de l'angle de diffraction θ pour l'anticathode de cuivre.

La sensibilité est définie par le rapport :

$$\frac{\Delta\theta}{\Delta N} = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \frac{1}{\sin 2\theta}.$$

La courbe montre que cette sensibilité est grande aux très faibles angles de diffraction.

On voit immédiatement que le rapport $\Delta\theta/\Delta N$ croît indéfiniment lorsque θ tend vers o ou vers $\pi/2$. La courbe de la figure 10 montre l'extrême sensibilité théorique des mesures aux petits angles de diffraction.

Il résulte de cette étude que les clichés de Debye-Scherrer sont particulièrement sensibles aux pseudo-symétries, soit aux petits angles, soit aux grands angles de diffraction. L'étude aux petits angles est, de beaucoup la plus facile car elle concerne les raies dont le mécanisme de dissociation par pseudo-symétrie est le plus simple. Elle n'est possible, bien entendu, que si l'on possède une chambre de diffraction à pouvoir séparateur élevé.

2) *Principe des mesures.* — La position d'une raie est déterminée par interpolation entre deux raies de chlorure de sodium qui nous sert d'étalon et dont le paramètre cristallin a été pris égal à : $a = 5{,}6273$ Å (Straumanis).

Pour pointer les raies nous avons utilisé deux méthodes :

α) *L'enregistrement microphotométrique.* — Dans le cas de l'oxyde pseudo-cubique, qui présente des petits dédoublements des raies, nous avons dû opérer sur un agrandissement du cliché : Il n'était pas possible, en effet, de réduire le spot d'exploration du microphotomètre pour obtenir un pouvoir séparateur suffisant. Nous

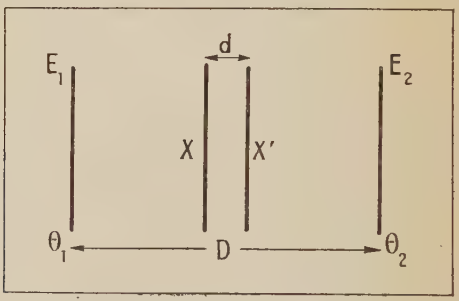


Fig. 11. — *Détermination de l'intervalle angulaire des raies XX'*, par interpolation linéaire entre deux raies-étalon E_1 et E_2.

avons rapidement abandonné cette méthode par suite du grand nombre de manipulations qu'elle exige.

β) *Pointé sur la projection* du cliché obtenue avec un appareil agrandisseur dont l'optique est excellente. On pointe les deux bords de la raie et c'est au milieu de ces deux pointés que l'on rapporte la mesure. Cette méthode très rapide est également très précise.

Calcul d'interpolation. — Soient E_1 et E_2 deux raies-étalons séparées par la distance D, mesurée en millimètres, et soient θ_1 et θ_2 les angles de diffraction correspondant à ces deux raies. E_1 et E_2 enca-

drent les raies X et X' du corps à étudier. Si X et X' sont séparées par une distance d, mesurée en millimètres (fig. 11), l'intervalle angulaire, qui sépare les raies X et X', s'exprime par :

$$\Delta\theta = (\theta_2 - \theta_1)\frac{d}{D}. \qquad (2)$$

$\Delta\theta$ étant ainsi déterminé, on calcule facilement la variation ΔN du carré du module du vecteur réciproque, en appliquant l'équation (1), soit :

$$\Delta N = \frac{4 \sin 2\theta}{\lambda^2} . \Delta\theta. \qquad (1')$$

Nous prenons pour θ la valeur qui correspond au réseau-limite. On voit que l'on effectue ainsi une mesure différentielle dans laquelle la différence $\theta_2 - \theta_1$, connue avec une très grande précision, est utilisée comme unité.

Precision des mesures, calcul d'erreur. — Désignons par δD, δd et $\delta\Delta\theta$ les erreurs absolues maxima dont sont entachées les mesures de D, d et $\Delta\theta$. L'erreur relative sur $\Delta\theta$ est, si l'on applique l'équation (2), en tenant compte de ce que l'erreur sur $(\theta_2 - \theta_1)$ est négligeable par rapport aux autres erreurs,

$$\frac{\delta\Delta\theta}{\Delta\theta} = \frac{\delta d}{d} + \frac{\delta D}{D}.$$

A titre d'exemple nous avons pointé cinq fois les raies du cliché d'un oxyde de plomb pseudo-cubique, $PbO_{1,37}$. On observe sur le cliché les raies cubiques 111 et 200 ; chacune de ces raies est dédoublée. Nous nous proposons de mesurer l'intervalle d'angle $\Delta\theta$ entre les composantes des raies cubiques et l'erreur relative dont est entachée cette mesure. Ces déterminations se résument ainsi :

$$(111) : d = 2{,}3 \pm 0{,}1 \text{ mm.}$$
$$(200) : d = 5{,}0 \pm 0{,}1 \text{ mm.}$$

et :

$$D = 57 \pm 0{,}15 \text{ mm.}$$

Il en résulte que l'erreur relative $\frac{\delta\Delta\theta}{\Delta\theta}$ ou, en vertu de la relation (1') dans laquelle $\frac{4 \sin 2\theta}{\lambda^2}$ peut être considéré comme constant, l'erreur relative sur ΔN est de 2 o/o dans un cas favorable et de 4 o/o dans un cas défavorable. Les paramètres différentiels d'écart à la symétrie-limite, proportionnels à ΔN, sont connus avec la même précision relative.

CHAPITRE II

ÉTUDE DES SOLUTIONS SOLIDES DE TENEURS LIMITES $PbO_{1,33}$ ET $PbO_{1,57}$

Après une étude bibliographique et une étude qualitative préliminaire, il nous est apparu que ce système se présente sous deux aspects différents suivant le côté par lequel on l'aborde : alors que les produits préparés à partir des oxydes inférieurs (oxydation de PbO, décomposition de l'oxalate, du carbonate ou de l'hydrate à l'air) semblent appartenir à une large zone de solutions solides homogènes, les produits préparés à partir des oxydes supérieurs, c'est-à-dire, en pratique, par décomposition ou par réduction de PbO_2, semblent avoir une constitution plus complexe. Aussi est-il particulièrement important de décrire de façon très précise les modes de préparation des corps étudiés.

A. — Méthodes de préparation et étude qualitative des solutions solides homogènes

a) Dans toutes nos préparations nous nous sommes attaché à utiliser des matières premières aussi pures que possible. Voici les produits que nous avons le plus couramment employés :

1° *Le peroxyde de plomb*, PbO_2, « pur pour analyses », du commerce, contient fréquemment un peu de minium. Nous éliminons facilement ce minium en attaquant l'oxyde puce par de l'acide acétique bouillant. L'acide acétique dissout en effet le plomb divalent du minium en laissant un résidu de PbO_2.

2° *Le carbonate de plomb*, CO_3Pb, est préparé par double décomposition, à l'ébullition, du bicarbonate de sodium, CO_3NaH, et d'acétate de plomb. Il est nécessaire, en effet, d'opérer dans un milieu qui ne soit pas trop basique pour éviter la formation des carbonates basiques plus ou moins bien définis. Nous contrôlons que la préparation est correcte en effectuant un cliché de rayons X.

3° *L'hydrate de plomb* est précipité par la soude au sein d'une solution diluée d'un sel de plomb.

4° *L'oxalate de plomb* est obtenu par double décomposition de solutions bouillantes d'acétate de plomb et d'oxalate d'ammonium.

b) *Préparation de* Pb_2O_3. — Si l'on chauffe de l'oxalate de plomb à 300° à l'air, on obtient au bout de 48 heures, un produit brun, un peu plus riche en oxygène que le minium. Ce produit est grossièrement hétérogène : sa coloration n'est pas uniforme ; l'analyse chimique donne des résultats erratiques ; son cliché de Debye-Scherrer est formé de raies très floues. Il ne contient plus, cependant, la moindre trace d'oxalate ou de carbonate de plomb, et les rayons X ne mettent en évidence aucun autre oxyde de plomb que celui qui a été signalé pour la première fois par Le Blanc et Eberius (2), puis par Laffitte et Holtermann (5). Cet oxyde possède un cliché de rayons X qui représente un réseau à faces centrées (F), cubique en première approximation. L'aspect de ce cliché est très frappant : certaines raies sont beaucoup plus larges que leurs voisines. De façon plus générale, la largeur des raies ne croît pas avec θ suivant la loi habituelle aux substances mal cristallisées ou chimiquement hétérogènes. Nous montrerons plus loin que cet aspect caractérise un réseau cristallin pseudo-symétrique.

Mlle Siramy a montré que si l'on prolonge la calcination à l'air de cet oxyde, il devient de plus en plus foncé, cependant que sa teneur en oxygène augmente. Cette teneur tend vers une limite, pratiquement atteinte au bout de 1 mois. La phase possède alors très exactement la composition Pb_2O_3. Elle est brun foncé, presque noir, et son cliché de Debye-Scherrer, à raies très fines, montre qu'elle est orthorhombique pseudo-cubique.

La décomposition du carbonate de plomb est un peu plus complexe : un chauffage à 250° pendant 24 heures fournit une poudre blanche, dont le radiogramme est différent de celui du carbonate. Il s'agit très probablement d'un carbonate basique de plomb, car la précipitation d'un sel de plomb par le carbonate de potassium conduit à un produit identique. Chauffé à 300° à l'air, le carbonate de plomb se décompose et s'oxyde pour donner l'oxyde pseudo-cubique, Pb_2O_3, exactement dans les mêmes conditions que l'oxalate. Ces résultats sont en excellent accord avec les conclusions de Nicol (18) qui a récemment étudié, par pesée continue, la décomposition du carbonate de plomb.

Enfin, nous avons préparé l'oxyde pseudo-cubique par chauffage d'hydroxyde de plomb à 300° à l'air : dans ce cas encore, le produit est très hétérogène après un chauffage de courte durée.

c) *Variations de la composition en phase unique.* — C'est la phase de composition Pb_2O_3, préparée à partir de l'oxalate de plomb, qui a servi de point de départ à toutes nos expériences. Nous avons pu montrer que cette phase peut subir d'importantes variations de composition, soit par réduction ménagée, soit par oxydation lente, sans qu'aucune phase nouvelle apparaisse.

1° *Expériences de dissociation dans une enceinte vide.* — Nous avons chauffé la phase Pb_2O_3 à 300° dans une enceinte vidée par pompage intermittent des gaz dégagés. Nous obtenons ainsi des phases d'autant plus pauvres en oxygène et de couleur d'autant plus claire que la durée de l'opération est plus grande. Ce traitement ne permet pas de dépasser la limite $PbO_{1,40}$. Nous nous sommes efforcé de dépasser ce stade de la réduction en opérant à 320°. Dans ces conditions, l'oxyde est toujours mélangé à du minium, Pb_3O_4, produit normal de sa destruction.

2° *Expériences de réduction par l'hydrogène. — Détermination de la limite inférieure de la zone des solutions solides homogènes.* — Nous avons essayé de réduire par l'hydrogène la phase Pb_2O_3 à une température, aussi basse que possible. A 200° la réaction ne se

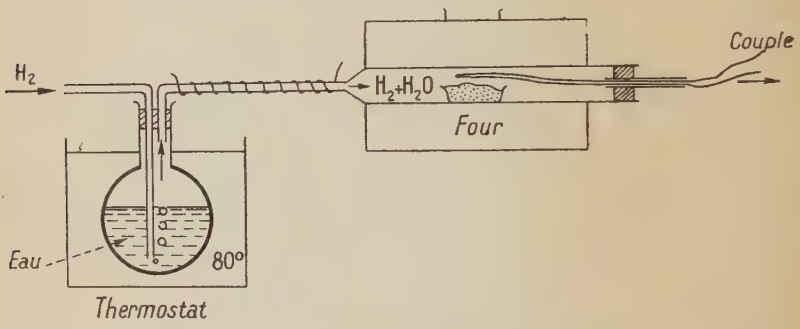


Fig. 12. — *Schéma de l'appareil de réduction* des oxydes de plomb par un courant d'hydrogène chargé de 50 o/o de vapeur d'eau.

Le même appareil permet également de les oxyder en phase unique à l'aide des mélanges d'oxygène et de 50 o/o de vapeur d'eau. La vapeur d'eau favorise les réactions, en phase unique, à basse température.

produit pas. Si l'on élève un peu la température, la réduction s'amorce, mais elle est si rapide que l'on obtient presque immédiatement un mélange complexe d'oxydes inférieurs.

Mlle Siramy a montré que la présence de vapeur d'eau favorise la réduction à basse température. Dans nos expériences, nous chauffons Pb_2O_3 à 200° $\pm$ 1° dans un courant d'hydrogène et de vapeur d'eau, très riche en vapeur d'eau. Le mélange est effectué en faisant barboter de l'hydrogène dans un saturateur maintenu à 80° à l'aide d'un thermostat (fig. 12). Le rapport $\frac{pH_2O}{pH_2}$ est ainsi fixé approximativement à la valeur un. Dans ces conditions l'oxyde évolue jusqu'à la composition $PbO_{1,33}$ (ou Pb_3O_4) sans qu'aucune phase nouvelle apparaisse. Cette composition est atteinte au bout de 3 heures envi-

ron. Le produit possède alors une coloration rouge-brique, qui se distingue d'ailleurs de la coloration rouge-orangé du minium.

Si l'on prolonge cette expérience, on obtient un mélange d'oxyde pseudo-cubique, de minium et de protoxyde, PbO. Il faut admettre que la phase pseudo-cubique, obtenue par une réduction suffisamment poussée pour donner les oxydes inférieurs, est bien la limite inférieure des solutions solides. Or les paramètres cristallins, qui la caractérisent, mesurés à l'aide des clichés de Debye-Scherrer, sont les mêmes que ceux de la phase de composition $PbO_{1,33}$, obtenue au bout de 3 heures d'expérience. *La limite inférieure de la zone d'homogénéité est bien définie par la composition* $PbO_{1,33}$, *c'est-à-dire* Pb_3O_4 *(minium).*

3° *Oxydation de la phase* Pb_2O_3. — *Détermination de la limite supérieure de la zone des solutions solides homogènes.* — La vapeur d'eau favorise tout aussi bien l'oxydation que la réduction de la phase Pb_2O_3 ; chauffée pendant 3 jours et à 300° dans un courant d'oxygène chargé de vapeur d'eau cette phase s'oxyde en effet jusqu'à la composition $PbO_{1,57}$. Des expériences de plus courte durée donnent toutes les compositions intermédiaires entre Pb_2O_3 et $PbO_{1,57}$ (ou Pb_7O_{11}). Ces phases sont un peu plus foncées que la phase Pb_2O_3.

Grâce à nos clichés de rayons X, qui permettent de déceler de très faibles proportions d'une phase étrangère, nous avons pu vérifier, de façon très précise, que cette composition Pb_7O_{11} est bien la limite supérieure de la zone d'homogénéité. Nous avons, en effet, essayé soit de peroxyder la phase Pb_7O_{11}, soit de préparer des solutions solides pseudo-cubiques à partir de PbO_2, c'est-à-dire à partir d'un oxyde plus riche en oxygène.

α) *Expériences d'attaque par les acides.* — Attaquée par l'acide nitrique dilué, la phase Pb_7O_{11} laisse un résidu noir, nettement plus riche en oxygène que la phase initiale. Ce traitement, selon certains auteurs, oxyderait $PbO_{1,57}$ en phase homogène jusqu'à la composition $PbO_{1,66}$.

Nous avons pu montrer (voir chapitre III) en substituant un acide faible, non oxydant (acide acétique), à l'acide nitrique dilué ($d = 1,2$), que cette action n'est pas une oxydation, mais simplement une dissolution du plomb divalent accompagnée du dépôt d'un résidu constitué par une nouvelle phase, de composition $PbO_{1,87}$. Lorsque cette dissolution est incomplète, on aboutit à un mélange de la phase pseudocubique initiale et de cette nouvelle phase.

β) *Décomposition thermique de* PbO_2. — La décomposition thermique de PbO_2 que nous étudions en détail un peu plus loin, conduit intermédiairement à l'oxyde pseudo-cubique. Nous avons réussi à effectuer cette décomposition à 300° dans un courant d'oxygène et de vapeur d'eau. Nous avons ainsi obtenu un mélange de PbO_2 et

d'oxyde pseudo-cubique. La détermination précise des constantes cristallines de cette dernière phase conduit à lui attribuer la composition $PbO_{1,57}$, c'est-à-dire Pb_7O_{11}. Il est évident que cette phase, obtenue depuis les oxydes supérieurs et en présence d'un excès de PbO_2, représente bien la limite supérieure de la zone d'homogénéité.

Nous avons donc pu montrer, sur des produits préparés de façon très différente, que la limite supérieure de la zone de solutions solides que nous étudions ici, est définie par la composition $PbO_{1,57}$, c'est-à-dire Pb_7O_{11}. Cette conclusion s'accorde parfaitement avec celle de Laffitte et Holtermann qui, dans leurs belles expériences d'oxydation sous des pressions élevées, sont parvenus très exactement à la même limite supérieure.

B. — Etude quantitative des solutions solides appartenant au domaine $PbO_{1,33}$ — $PbO_{1,57}$ du diagramme plomb-oxygène

a) *Interprétation qualitative du cliché Debye-Scherrer.* — La planche A représente quelques diagrammes de poudre des solutions solides dont la teneur en oxygène est comprise entre $n = 1,33$ et $n = 1,57$. Ces clichés montrent que le réseau de ces solutions solides est, en première approximation, cubique à faces centrées. Un examen plus attentif révèle cependant que chaque raie est formée de plusieurs raies très voisines. Cette structure fine des raies s'interprète parfaitement si l'on admet que le réseau de la substance étudiée est pseudo-cubique. Il suffirait de déformer légèrement ce réseau dont la symétrie réelle est faible, pour qu'il acquière la symétrie cubique.

Dans sa théorie du cliché Debye-Scherrer des substances douées de pseudo-symétrie, R. Faivre (19) classe les pseudo-symétries en pseudo-symétries simples, résultant de la dégénérescence d'un seul élément de symétrie indépendant et en pseudo-symétries composées qui se traduisent, au contraire, par la dégénérescence de plusieurs éléments de symétrie indépendants. Une pseudo-symétrie composée peut toujours être considérée comme une suite de pseudo-symétries simples. Il y a sept cas, seulement, de pseudo-symétries simples et R. Faivre prévoit, dans chacun de ces cas, les positions et, moyennant certaines hypothèses, les intensités relatives des raies du réseau réel, issues d'une même raie du cliché de Debye-Scherrer du réseau-limite.

Il est très facile de déterminer la symétrie vraie de la phase pseudo-cubique que nous étudions ici en comparant l'aspect du cliché expérimental à celui que laisse prévoir l'étude théorique des différents réseaux pseudo-cubiques. La figure 13 montre que l'examen des deux premières raies du cliché (raies 111 et 200) permet

d'éliminer les deux seuls cas de pseudo-symétrie simple pouvant affecter un réseau cubique. Par contre, le cliché théorique d'un réseau orthorhombique pseudo-cubique (pseudo-symétrie composée) correspond bien, pour ses deux premières raies, au cliché expérimental. L'étude détaillée des autres raies confirme en tous points cette interprétation.

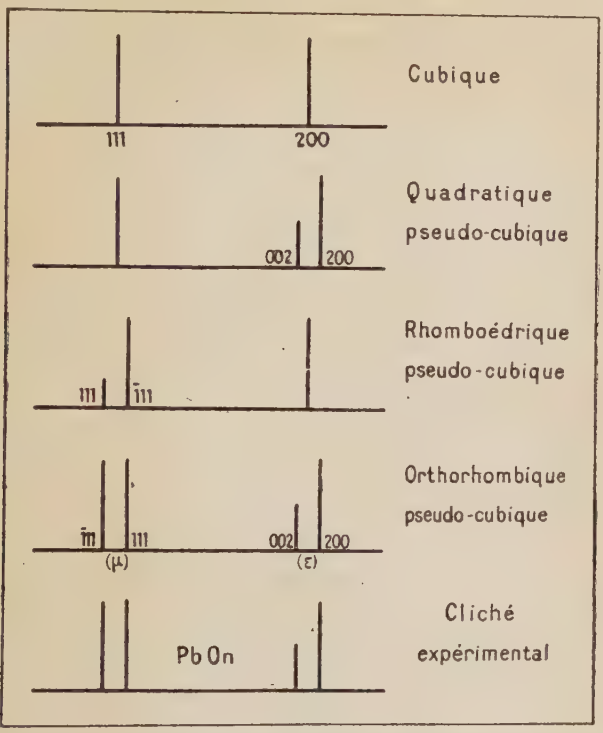


Fig. 13. — *Comparaison de la structure fine des deux premières raies* (ou de leurs ordres supérieurs) du cliché expérimental de PbOn ($1{,}33 < n < 1{,}57$) avec celle que prévoit la théorie pour des substances quadratiques, rhomboédriques ou orthorhombiques, pseudo-cubiques. La symétrie orthorhombique interprète parfaitement le cliché expérimental.

b) *Interprétation quantitative.* — Dans un appendice, nous développons les raisonnements qui permettent de prévoir les positions et les intensités relatives des raies du cliché de Debye-Scherrer d'une substance orthorhombique pseudo-cubique qui sont issues d'une même raie du réseau cubique limite. Retenons ici les conclusions essentielles qui se dégagent de cette étude.

Nous considérons la petite déformation qui permet d'amener le

réseau cubique idéal en coïncidence avec le réseau réel, orthorhombique, comme une déformation complexe, que l'on peut décomposer en deux déformations simples : la première conduit de la symétrie cubique à la symétrie quadratique et peut être symbolisée par la suppression de l'axe ternaire indépendant; la deuxième amène le réseau de la symétrie quadratique à la symétrie orthorhombique et se traduit par la dégénérescence de l'axe principal quaternaire en un axe binaire.

Ces déformations sont définies quantitativement par deux paramètres différentiels indépendants : le paramètre ε mesure la déformation de la maille parallèlement à l'axe $\vec{c}$ (001); le paramètre μ qui mesure la déformation dans le plan de base (001), au cours de laquelle les carrés contenus dans ce plan deviennent des losanges. ε représente l'écart à la symétrie cubique d'une maille quadratique fictive intermédiaire; μ représente l'écart de la maille orthorhombique à la symétrie quadratique. Par convention, et pour simplifier les calculs, nous choisissons les réseaux-limites de façon que le module du vecteur $\vec{A}$, $|\vec{A}| = R_{100}$, distance à l'origine des nœuds 100 du réseau réciproque, soit conservé au cours des déformations successives. Si les vecteurs $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$, tels que $|\vec{a}| = |\vec{b}| = a$, et $\vec{a}.\vec{c} = \vec{b}.\vec{c} = 0$ désignent les translations élémentaires définissant le réseau orthorhombique direct, notre convention s'exprime, dans le réseau direct, par la relation :

$$a_{\text{cub.}} = a_{\text{quadrat.}} = \underset{\text{orth.}}{a.\sin\gamma}$$

γ désignant l'angle $\widehat{(\vec{a}, \vec{b})}$ du losange de base du prisme orthorhombique.

Les paramètres d'écart à la symétrie cubique s'expriment par les relations :

$$\begin{cases} \varepsilon = 1 - \dfrac{a^2}{c^2}\sin^2\gamma \\ \mu = \cos\gamma. \end{cases}$$

Les paramètres ε et μ, s'annulent bien lorsque la maille orthorhombique devient cubique vraie, car dans ce cas :

$$\gamma = \frac{\pi}{2} \qquad \text{et} \qquad |\vec{a}| = |\vec{c}|.$$

La détermination expérimentale de ces paramètres est très simple. Les distances qui séparent les composantes, issues d'une même raie du réseau cubique limite, sont, en effet, des fonctions simples de ε et de μ et des indices *hkl* des raies cubiques. Sur nos clichés, qui ne

permettent d'étudier convenablement que les raies comprises dans l'intervalle angulaire 0°-30°, nous pouvons effectuer des mesures de ε et μ sur les six raies suivantes :

$$111 — 200 — 220 — 311 — 222 — 400.$$

Comme 222 et 400 sont respectivement le second ordre de 111 et 200, il suffit évidemment de faire la théorie des quatre premières raies pseudo-cubiques. L'application du tableau final de l'appendice I à ces quatre raies conduit à la figure 14 qui indique les positions et les intensités relatives de toutes les composantes orthorhombiques. Il est évident que les positions relatives de celles-ci dépendent

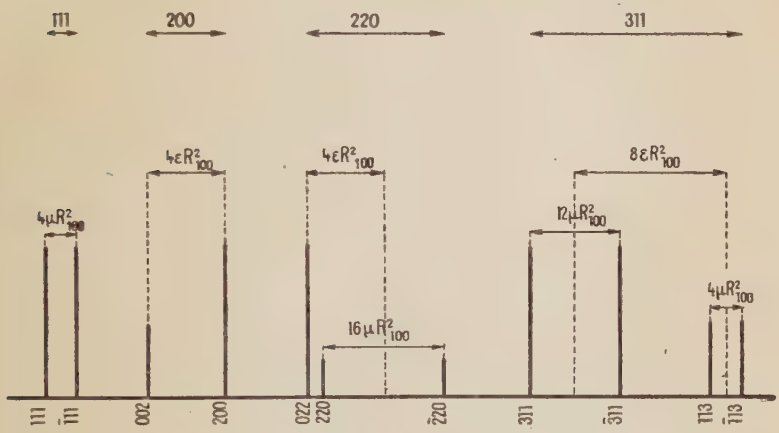


Fig. 14. — *Structure fine des premières raies du cliché Debye-Scherrer d'une substance orthorhombique, pseudo-cubique.*

Les écartements des composantes d'une raie sont des fonctions linéaires des paramètres d'écart ε et μ. Les hauteurs des traits mesurent les intensités relatives de ces composantes au sein d'une même raie.

des valeurs relatives des paramètres ε et μ. Pour que la figure soit facile à lire, nous l'avons dessinée en supposant arbitrairement que μ est petit vis-à-vis de ε.

La mesure est d'abord effectuée sur 111 (et 222), sur 200 (et 400), ce qui donne les valeurs de μ et de ε. A l'aide de ces valeurs, nous interprétons l'aspect des raies cubiques 220 et 311 et nous identifions les composantes qui les constituent. La mesure des écartements de ces composantes nous permet, à l'aide du schéma théorique de la figure 14, de déterminer de nouvelles valeurs de ε et de μ. Les valeurs finalement adoptées pour ε et μ sont les valeurs les plus probables résultant de cet ensemble de mesures effectuées sur un même cliché.

Ainsi, la notion de déformation, amenant le réseau limite en coïncidence avec le réseau pseudo-symétrique, conduit à définir des paramètres dont la mesure différentielle permet d'atteindre une sécurité et une précision que l'on ne pourrait escompter des mesures classiques des paramètres cristallins.

Ces paramètres définissent seulement la forme de la maille. Ses dimensions absolues sont définies par l'arête a du pseudo-cube dont la valeur précise peut être mesurée à l'aide des clichés Debye-Scherrer. Dans le cas qui nous occupe, elle a été déterminée à partir des raies 200 et 400, qui, par définition du réseau-limite, ne se déplacent pas au cours de la déformation envisagée. Une théorie plus complète permet, d'ailleurs, d'effectuer cette détermination à partir de toutes les raies du cliché que l'on peut observer (19).

c) *Etude des variations des trois paramètres* a, ε *et* μ *en fonction de la composition des solutions solides.* — La figure 15 met en évidence les variations des paramètres a, μ et ε en fonction de la composition dans le domaine des solutions solides homogènes que nous avons défini au paragraphe précédent. La parfaite régularité des variations de a et de μ avec la composition confirme bien l'existence entre les compositions $n = 1{,}33$ et $n = 1{,}57$ (ou Pb_7O_{11}) d'un domaine parfaitement continu de solutions solides.

La courbe de variations de ε est moins simple. Elle passe en effet par un minimum pour la composition remarquable $n = 1{,}50$ soit Pb_2O_3. L'allure de cette courbe et le rôle que joue la composition $n = 1{,}50$, qui satisfait à la formule simple Pb_2O_3, suggèrent l'interprétation suivante : — les solutions solides étudiées, désordonnées lorsque leur composition s'éloigne de celle de Pb_2O_3 (arcs ab et cd), sont capables de s'ordonner autour de cette composition ; les arcs de courbe mb et mc représentent des solutions solides partiellement ordonnées et dont l'état d'ordre croît progressivement lorsque leur point figuratif se déplace de b et de c vers m. La solution solide de composition Pb_2O_3 correspond à l'état d'ordre maximum.

Cette interprétation a l'avantage de concilier la contradiction apparente entre les variations si régulières de a et surtout du paramètre différentiel μ en fonction de la composition, qui imposent la notion de solutions solides continues, et l'allure compliquée de la courbe des variations de ε. Dans notre interprétation, l'anisotropie des déformations du réseau suffit à expliquer l'insensibilité du paramètre μ aux phénomènes d'ordonnancement : ε, sensible à l'ordre, mesure des déformations parallèles à $\vec{c}(001)$; μ, pratiquement insensible à l'ordre, mesure des déformations dans le plan perpendiculaire, $\vec{a}, \vec{b}(001)$.

Nous verrons un peu plus loin que cette interprétation a le mérite de rassembler tous les faits expérimentaux, apparemment contradic-

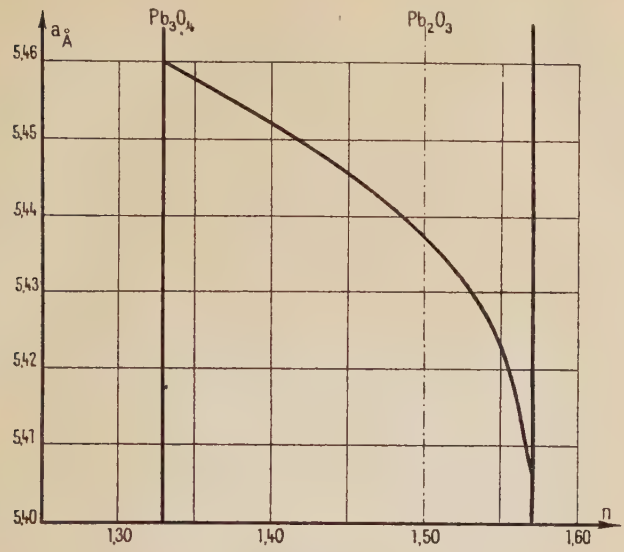


Fig. 15 (*a*).

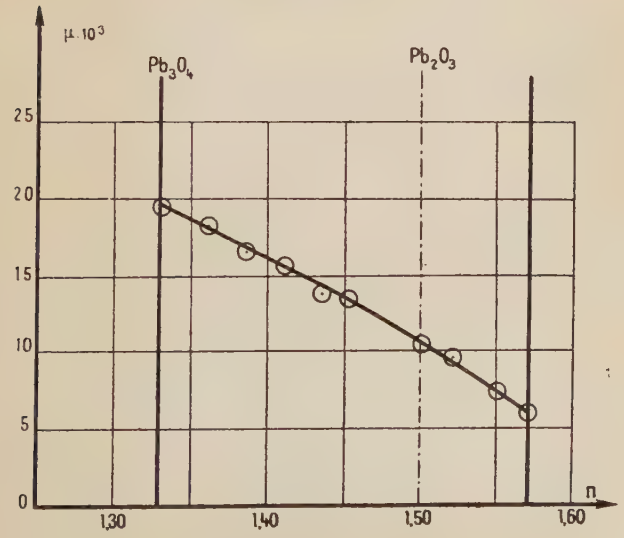


Fig. 15 (μ).

Fig. 15 (*a*), (μ), (ε). — *Variations de l'arête* a *du pseudo-cube et des paramètres* μ *et* ε *d'écart à la symétrie cubique* avec la composition, *n*, de la phase *PbOn* ($1{,}33 < n < 1{,}57$). Les variations régulières de *a* et de μ confirment l'existence d'un domaine de solutions solides. Le minimum, *m*, de la courbe des variations de ε, suggère l'idée d'une solution solide ordonnée, dans laquelle l'état d'ordre maximum est réalisé pour la composition Pb_2O_3.

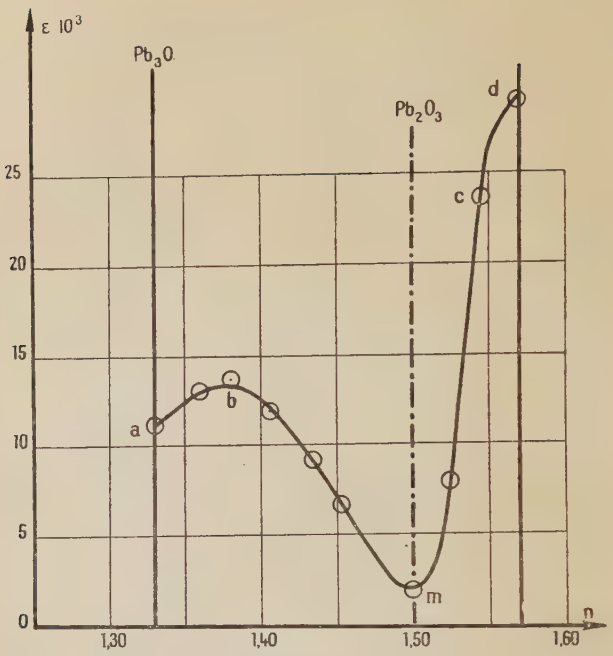


Fig. 15 (ε).

toires, établis par les différents auteurs qui ont étudié ce système. Aussi, l'adopterons-nous dans toutes nos descriptions des expériences et la considérerons-nous comme valable, tant qu'une explication aussi simple de l'ensemble des phénomènes ne pourra être fournie. Nous n'avons malheureusement pas pu, en effet, apporter une preuve directe de la validité de notre interprétation.

1° Pb_2O_3 ne donne pas de raies de structure, ce qui n'est pas très surprenant car il est raisonnable de penser que la transformation ordre-désordre porte sur une partie des oxygènes et sur l'arrangement des plombs divalents et des plombs tétravalents. Le faible pouvoir diffractant de l'oxygène vis-à-vis de celui du plomb $\left[\left(\frac{Z_{O^{--}}}{Z_{Pb^{++}}}\right)^2 = \frac{1}{64}\right]$ et la petite différence de pouvoirs diffractants entre les ions Pb^{++} et Pb^{+IV} $\left[\left(\frac{Z_{Pb^{++}} - Z_{Pb^{+IV}}}{Z_{Pb^{++}}}\right)^2 = \frac{1}{1\,600}\right]$ rendent fort aléatoire l'observation des raies de surstructure.

2° *L'expérience cruciale*, qui consisterait à chauffer les solutions solides ordonnées au delà de leur température critique et à les tremper de façon à les conserver, à la température ordinaire, dans l'état

désordonné, est irréalisable, du moins, à la pression atmosphérique. Dès que l'on chauffe ces solutions solides à 320° à l'air ou dans une enceinte vide, elles perdent de l'oxygène en phase unique, puis se transforment en minium.

d) *Propriétés des solutions solides pseudo-cubiques préparées par décomposition de PbO_2.*

1° *Description sommaire de la décomposition thermique de PbO_2.* — La figure 16 représente la courbe de pesée continue, obtenue en température régulièrement croissante, à l'aide de la thermobalance de Chévenard sur l'oxyde puce, PbO_2. C. Duval (25) a d'ailleurs obtenu la même courbe.

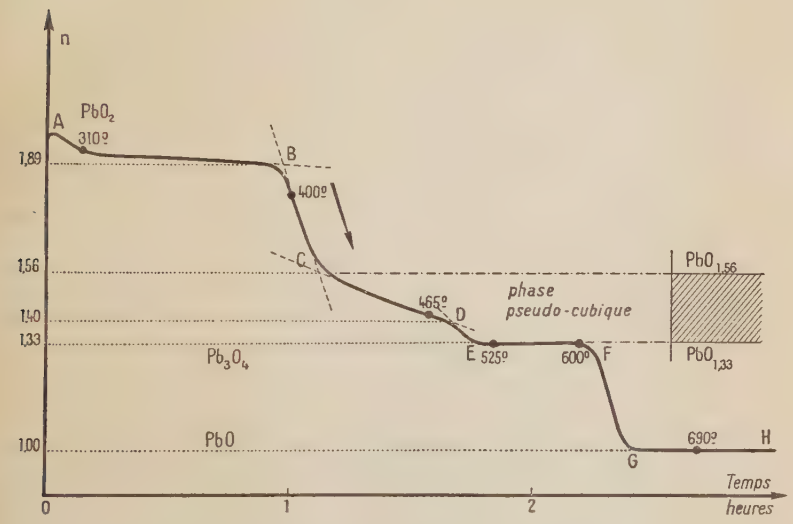


Fig. 16. — *Décomposition thermique de* PbO_2 *en température croissante.*

Cette courbe de pesée continue a été obtenue à la thermobalance Chévenard.

AB : Départ des impuretés volatiles (H_2O, CO_2 ...) et, peut-être, d'un peu d'oxygène en phase unique (PbO_2).

BC : Décomposition de l'oxyde puce qui conduit à la phase pseudo-cubique limite, $PbO_{1,57}$.

CD : Décomposition à deux phases ($n = 1,55$ et $n = 1,40$) de $PbO_{1,57}$.

DE : Evolution en phase unique de l'oxyde pseudo-cubique, $PbO_{1,40}$, jusqu'à la composition $PbO_{1,33}$ et transformation en minium.

EF : Palier du minium, Pb_3O_4.

FG : Décomposition du minium en protoxyde, PbO.

GH : Palier de PbOβ, jaune.

On voit que la décomposition, très rapide au début (BC), se ralentit fortement, malgré l'accroissement de la température, lorsque l'oxyde a atteint la composition $n = 1,57$, c'est-à-dire, très exacte-

ment, la composition limite supérieure de la phase pseudo-cubique (point C).

La partie CDE de la courbe représente la décomposition de cette phase, dont le stade ultime est le minium, Pb_3O_4, représenté par le palier EF. Un chauffage ultérieur décompose le minium (arc de courbe FG) et conduit au protoxyde de plomb, PbO, représenté par le palier GH.

Une expérience de décomposition isotherme, effectuée à 470°, donne la courbe de la figure 17 sur laquelle on observe en A le changement de pente qui indique le changement de mécanisme de la décomposi-

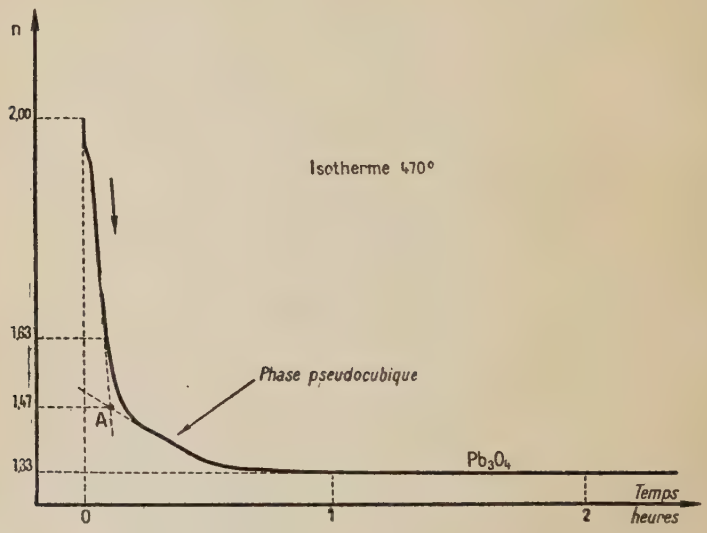


Fig. 17. — *Pesée continue au cours de la décomposition thermique à température constante (470°), du bioxyde de plomb,* PbO_2.
En A débute la dissociation de la phase pseudo-cubique PbO*n* ($1{,}33 < n < 1{,}57$)

tion. Cependant, la décomposition est trop rapide à cette température pour que l'on puisse interrompre la transformation de la phase pseudo-cubique à un stade bien déterminé. C'est ainsi que le point A ne se trouve pas exactement à l'ordonnée $n = 1{,}57$, correspondant à la limite supérieure de la zone des solutions solides.

En opérant à 430° nous sommes parvenu à préparer des produits, présentant telle composition intermédiaire que nous désirions, depuis $n = 1{,}57$ jusqu'à $n = 1{,}40$, sans que la moindre trace de minium apparaisse. Nous interrompions la décomposition, par une trempe au bout d'un temps bien déterminé : au bout de 8 minutes, on obtient

ainsi la phase limite $PbO_{1,57}$; au bout de 20 minutes, on parvient à la composition $n = 1,42$.

2° *Processus de la décomposition thermique et de la réduction par l'hydrogène de la phase limite* $PbO_{1,57}$. — Les clichés de diffraction des rayons X, effectués sur les produits obtenus par trempe de l'oxyde puce au cours de sa décomposition et dont la composition moyenne est comprise entre $n = 1,55$ environ et $n = 1,41$, présentent un aspect différent de ceux des solutions solides ordonnées, de même composition. On retrouve bien sur ces clichés, la disposition d'ensemble des raies qui correspond au cliché de la symétrie-limite cubique. Mais, la structure fine de chacune de ces raies ne s'interprète pas dans l'hypothèse d'une phase unique pseudo-symétrique. Des diagrammes, effectués à l'aide du rayonnement Kα du cobalt, qui permet d'obtenir un pouvoir de résolution assez sensiblement supérieur à celui que nous réalisions avec le rayonnement Kα du cuivre, le plus couramment utilisé dans ce travail, ne nous ont laissé aucun doute à ce sujet.

La structure fine des raies des clichés, obtenus à l'aide de l'anticathode de cobalt, s'interprète parfaitement si l'on admet que le produit de la trempe de PbO_2, en cours de décomposition, est un mélange de deux phases de compositions respectives $n = 1,55$ et $n = 1,41$. Nous avons pu le prouver, en toute rigueur, en effectuant des mélanges artificiels de ces deux phases : le cliché d'un de ces mélanges est identique à celui du produit de la décomposition de PbO_2 qui possède la même composition moyenne.

Ces expériences montrent que la phase de composition $n = 1,55$, très voisine de la phase limite Pb_7O_{11}, se décompose par un processus discontinu : elle donne, directement, la phase de composition $n = 1,41$, sans donner de phase de composition intermédiaire. L'aspect des produits de composition intermédiaire en témoigne également : ce sont des mélanges de cristallites rouges ($n = 1,41$) et noirs ($n = 1,55$). Cette phase $PbO_{1,41}$ ne se distingue d'ailleurs pas de celle que nous avons obtenue par réduction de Pb_2O_3. Lorsque nous la réduisons à l'aide d'un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau au delà de la composition $n = 1,41$, nous l'amenons à la composition limite inférieure Pb_3O_4. Le paramètre ε ainsi d'ailleurs que μ et a passent, très exactement pour la même composition, par les valeurs représentées par les courbes des figures 15.

3° *Réoxydation des produits de la décomposition de* PbO_2. *Cycles d'oxydation et de réduction.* — Soumises, à 300°, à l'action d'un courant d'oxygène et vapeur d'eau, ces phases, obtenues par décomposition de PbO_2 et de teneurs définies par $1,33 < n < 1,41$, s'oxydent exactement de la même façon que celles qui proviennent de la réduction de Pb_2O_3. Leur paramètre ε varie avec la teneur en oxygène le long des arcs de courbe *ab*, *bm* et *mc* de la courbe des variations représentée à la figure 18.

Si l'on ne dépasse pas, lors de cette oxydation, la composition définie par $n = 1{,}55$ (point c), une réduction ultérieure, par un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau, s'effectue le long de l'arc de courbe *cmb* caractéristique des solutions solides ordonnées. Lorsque nous dépassons le point c ($n = 1{,}55$), la décomposition thermique ou la réduction ultérieure s'effectue suivant le mécanisme discontinu qui conduit de la solution solide désordonnée, représentée par le point c ($n = 1{,}55$)) à la solution solide désordonnée, représentée par le point b ($n = 1{,}41$) (fig. 18).

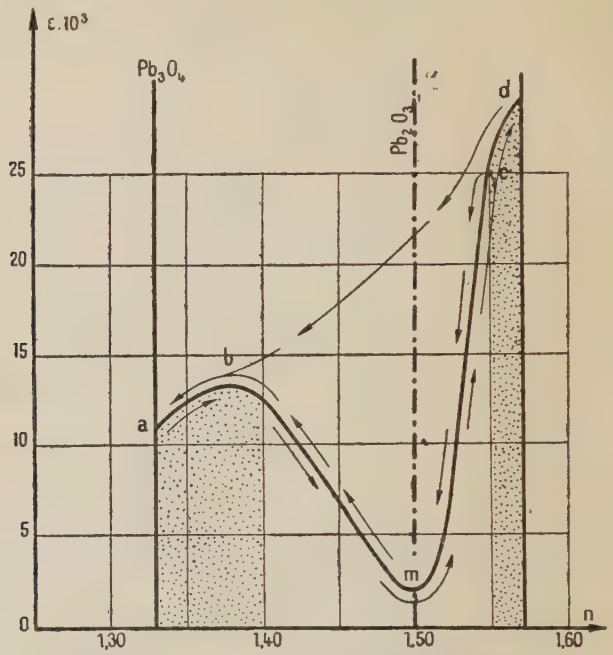


Fig. 18. — *Interprétation de la courbe des variations du paramètre ε d'écart à la symétrie cubique*; mise en évidence de deux mécanismes de décomposition de la phase pseudo-cubique, PbOn ($1{,}33 < n < 1{,}57$).

Dans le domaine des solutions solides pseudo-cubiques, on doit distinguer quatre zones :

$$1{,}33 < n < 1{,}40 \quad (ab) \quad \text{et} \quad 1{,}55 < n < 1{,}57 \quad (cd) :$$

zones de solutions solides désordonnées (zones ponctuées).

$$1{,}40 < n < 1{,}50 \quad (bm) \quad \text{et} \quad 1{,}50 < n < 1{,}55 \quad (mc) :$$

zones de solutions solides partiellement ordonnées. séparées par Pb_2O_3.

Les transformations suivantes, indiquées par les flèches, sont seules possibles :

1° Réduction (par $H_2 + H_2O$) et réoxydation (par $O_2 + H_2O$) continues et réversibles, en phase unique, dans le domaine *abmc* d'une part, et, dans le petit domaine *cd* de l'autre.

2° Réduction irréversible et à deux phases des solutions solides appartenant au domaine *cd*, par saut de la composition depuis : $n = 1{,}55$ (c) jusqu'à $n = 1{,}40$ (b).

Rien ne permet de distinguer les solutions solides ordonnées ou désordonnées ainsi obtenues de celles que nous avons préparées précédemment à partir de Pb_2O_3. Si l'on oxyde, en effet, ces dernières, en restant en deçà de la limite ($n = 1{,}55$), leur réduction s'effectue également le long de la courbe *cmb* des états ordonnés; si on les oxyde jusqu'à la limite Pb_7O_{11}, leur décomposition thermique ou leur réduction par l'hydrogène et la vapeur d'eau s'effectue suivant le mécanisme discontinu, qui les amène de la composition $PbO_{1,55}$ (point *c*) à la composition $PbO_{1,41}$ (point *b*).

On peut résumer l'ensemble des transformations qui peuvent se produire dans le domaine du diagramme plomb-oxygène, que nous étudions ici, en utilisant la courbe de la figure 18, qui représente les variations de ε dans ce domaine. Sur ce diagramme, les points *a* (Pb_3O_4) et *d* (Pb_7O_{11}) définissent les deux limites du domaine des solutions solides. Les points *b* (à peu près Pb_5O_7) et *c* ($n = 1{,}55$) délimitent, dans ce domaine la région où des états d'ordre, plus ou moins complet, peuvent être réalisés. Le minimum *m* représente l'ordre maximum, Pb_2O_3. Les flèches indiquent le sens dans lequel les différents arcs de courbe peuvent être décrits par oxydation ou par réduction.

On voit immédiatement que la réaction d'oxydo-réduction est réversible le long des arcs de courbe *abmc* qui comprend l'arc *ab* (solutions solides désordonnées), l'arc *mc* et l'arc *mb* (solutions solides partiellement ordonnées). Elle est également réversible le long du tout petit arc *cd*. Mais, l'oxydation le long de *md*, effectuée jusqu'au delà du point *c*, est irréversible ainsi que la réduction, à deux phases, qui conduit du point *c* au point *b*.

Conclusions

1) *Un large domaine* de solutions solides homogènes s'étend, dans le diagramme plomb-oxygène, entre les deux compositions représentées par les formules Pb_3O_4 et Pb_7O_{11}.

2) *Parmi ces solutions solides*, celles dont la composition est comprise entre $PbO_{1,41}$ et $PbO_{1,55}$ ont la faculté de s'ordonner. A la composition Pb_2O_3 un état d'ordre maximum est atteint.

3) *Par chauffage, à 200°, dans un courant d'hydrogène* et de vapeur d'eau ou, à 300° dans un courant d'oxygène et de vapeur d'eau, ces solutions solides peuvent être réduites ou oxydées, en phase unique, de façon continue et réversible, dès l'instant qu'au cours de l'oxydation on ne dépasse pas la composition $PbO_{1,55}$, limite supérieure du domaine où la réalisation d'un état ordonné est possible. Les paramètres cristallographiques *a* et μ et la coloration des solutions solides varient de façon tout à fait continue avec la compo-

sition. Noires, lorsqu'elles sont très riches en oxygène, ces solutions solides deviennent de plus en plus claires lorsque leur teneur en oxygène diminue. La solution solide limite-inférieure ($n = 1{,}33$) est rouge-brique.

4) *Les solutions solides dont la teneur en oxygène* est supérieure à $n = 1{,}55$ se décomposent ou se réduisent suivant un processus irréversible et discontinu qui les fait passer directement de la composition $PbO_{1{,}55}$ à la composition $PbO_{1{,}41}$. L'oxydation ultérieure du produit de cette réduction s'effectue suivant le mécanisme continu et en phase unique, caractéristique des solutions solides ordonnées.

5) *Les solutions solides obtenues par décomposition de* PbO_2, possèdent les mêmes propriétés que celles qui résultent de l'oxydation lente des produits de décomposition de l'oxalate, du carbonate ou de l'hydrate de plomb. Leur première réduction s'effectue suivant le processus discontinu, à deux phases, uniquement parce que leur teneur initiale est évidemment supérieure à la teneur limite des états ordonnés, $n = 1{,}55$.

6) *Les différentes compositions remarquables*, qui apparaissent dans cette région du diagramme plomb-oxygène, représentent :

α) *Des limites de la zone d'homogénéité :*

$$n = 1{,}33 \text{ (ou } Pb_3O_4\text{)}, \qquad n = 1{,}57 \text{ (ou } Pb_7O_{11}\text{)}.$$

β) *Une solution solide ordonnée :*

$$n = 1{,}50 \text{ (ou } Pb_2O_3\text{)}.$$

γ) *Des limites, entre lesquelles* les solutions solides s'ordonnent partiellement,

$$n = 1{,}41 \text{ (ou approximativement } Pb_5O_8\text{)}; \qquad n = 1{,}55.$$

Ces compositions remarquables sont précisément celles qui, dans les travaux antérieurs au nôtre, étaient attribuées à des composés définis.

7) *Notre description du système étudié* montre clairement comment on peut, suivant le mode de préparation adopté pour les oxydes, aboutir à des conclusions aussi diamétralement opposées que celle de l'existence d'une seule et large zone continue de solutions solides et celle de la coexistence de deux zones distinctes d'homogénéité, l'une très étroite ($PbO_{1{,}55}$ à $PbO_{1{,}57}$) l'autre un peu plus large ($PbO_{1{,}41}$ à $PbO_{1{,}33}$). Mais l'unité de la structure (à de petites déformations du réseau près) et la possibilité de réaliser tous les états du système par oxydation ou par réduction ménagée démontrent, à notre avis, qu'il s'agit bien, dans les limites mêmes de sensibilité de nos méthodes expérimentales, d'un seul système de solutions solides.

CHAPITRE III

ÉTUDE DES COMPOSÉS DÉFINIS DU DIAGRAMME PLOMB-OXYGÈNE

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié le très large domaine d'homogénéité du diagramme plomb-oxygène qui s'étend entre les compositions $PbO_{1,33}$ (ou Pb_3O_4) et $PbO_{1,57}$ (ou Pb_7O_{11}). Nous nous proposons d'étudier ici les véritables composés définis du système plomb-oxygène et de rechercher, en particulier, si certains d'entre eux ne présentent pas des phénomènes d'écart à la composition stœchiométrique.

A. — Etude de la variété jaune, orthorhombique, du protoxyde de plomb, ou PbO β.

Il nous semble que la question de la solubilité de l'oxygène dans PbO β, forme stable au-dessus de 489° du protoxyde de plomb, est définitivement résolue.

Si Le Blanc et Ebérius (2) ont trouvé une solubilité s'étendant jusqu'à $PbO_{1,10}$, c'est, peut être, parce que les clichés de Debye-Scherrer ordinaires qu'ils utilisaient ne leur permettaient pas de déceler de faibles quantités d'une phase étrangère qui aurait pu être présente dans leurs préparations. Byström (3), à l'aide d'une technique de rayons X très fine, a pu montrer que les paramètres cristallins ne subissaient aucune variation, même pour des produits oxydés. Nous-même, avons préparé des produits peroxydés par une méthode d'oxydation qui s'est révélée par ailleurs très efficace : nous chauffons le corps à 300° dans un courant d'oxygène chargé de vapeur d'eau. Nos clichés de rayons X montrent que, dans ces conditions, PbO jaune s'oxyde en donnant la phase pseudo-cubique. Nous n'observons, par ailleurs, aucune variation des paramètres, ni d'élargissement caractéristique des pseudo-symétries. Le réseau de PbO β ne subit donc aucune déformation.

Du point de vue chimique, dans un travail récent, A. V. Pamfilov et E. G. Ivancheva (1), ont montré que la variété jaune du protoxyde ne s'oxyde qu'après s'être transformée en la variété rouge quadratique.

Nous devons attirer l'attention sur le fait que la structure lamellaire de PbO β et les différences d'épaisseur des lamelles obtenues par

les différents procédés de préparation entraînent des variations importantes dans les intensités des raies du cliché de Debye-Scherrer. Nous avons préparé PbO β de deux manières :

1° Chauffés à l'air ou sous vide vers 600°, tous les oxydes et le nitrate de plomb fournissent PbO β sous forme de grandes plaquettes d'une certaine épaisseur, comme le révèle l'examen au microscope.

2° En précipitant une solution d'un sel de plomb par un excès de soude concentrée à l'ébullition, on obtient un PbO jaune très clair, constitué de plaquettes extrêmement minces.

Sur le cliché de poudre de cette dernière préparation, certaines interférences sont beaucoup plus faibles que sur les clichés de la préparation 1.

Si nous rapportons les intensités des raies à celle de la raie 111, qui est indépendante du mode de préparation, nous voyons apparaître la loi suivante : les raies *hkl* dont l'indice *l* est grand par rapport aux autres, sont nettement affaiblies, tandis que celles dont l'indice *l* est petit sont renforcées sur les clichés de PbOβ constitué de lamelles très minces. Ce double effet est particulièrement sensible sur les raies 001, 002, 003, 114 d'une part, 100, 200, 400, 220, 020, 040 de l'autre. Ces deux observations indiquent que les plaquettes ont leurs faces planes parallèles aux plans 100 ou 010.

B. — Relation entre la pseudo-symétrie et l'écart a la composition stœchiométrique dans le protoxyde rouge, quadratique, PbO α

Le protoxyde de plomb rouge présente, suivant son mode de préparation et les traitements ultérieurs qu'il a subis, deux types différents de clichés de Debye-Scherrer :

1° Le cliché normal d'une substance quadratique.

2° Des clichés sur lesquels certaines raies sont fortement et anormalement élargies par rapport aux autres.

Les clichés « anormaux » ont déjà été observés, de façon tout à fait indépendante, par Byström (3) et par Tyler (20). Ni l'un, ni l'autre de ces auteurs n'a pu en fournir une interprétation satisfaisante.

Nous allons présenter ici notre interprétation de ces clichés, puis nous analyserons les causes physico-chimiques des élargissements anormaux de certaines raies.

a) *Interprétation des clichés de Debye-Scherrer du protoxyde rouge dont les raies sont inégalement élargies.* — La planche (B) met en évidence ces deux types de clichés de PbO α : l'un (cliché *a*) présente des raies qui ont pratiquement toutes la même finesse, c'est-

à-dire qui obéissent à la loi normale de variation de la largeur avec l'angle de Bragg ; l'autre (cliché *b*) présente, au contraire, des raies extrêmement diffuses (200, 211, 202, 301, 310, 312) à côté de raies très fines (001, 110, 002, 112, 220, 222, 114).

Il n'est pas possible d'imputer cet élargissement inégal des raies à la finesse des cristaux de PbOα, ou à la définition imparfaite des équidistances des plans réticulaires, car, dans cette éventualité, toutes les raies seraient diffuses et l'élargissement croîtrait de façon régulière avec l'angle de Bragg. L'expression de l'élargissement de la raie en fonction de θ serait, en effet, de la forme $\frac{a}{\cos\theta} + b.\mathrm{tg}\,\theta$. (17).

Ce phénomène s'explique, au contraire, de façon très simple, si l'on admet que la substance présente une légère pseudo-symétrie.

La maille primitive $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$, quadratique, de PbOα est définie, d'après Byström, par les deux paramètres :

$$a = 3{,}964\ \text{Å}$$
$$c = 5{,}008\ \text{Å}.$$

On parvient à éliminer toute ambiguïté dans l'interprétation du cliché de poudre en tenant compte des extinctions spécifiques et des extinctions approchées.

1° *Extinctions spécifiques.* — Le motif est : $Z = 2$.

Pb++	01/2 *u*	1/2 0*ū*	
O−−	000	1/2 1/2 0	$u = 0{,}2385$.

Il possède un plan de glissement 001, de composante $\frac{\vec{a}+\vec{b}}{2}$, ce qui entraîne l'extinction des raies *hk*0 telles que la somme $h + k$ soit impaire : dans le domaine étudié sont éteintes 100, 210, 300, 320.

2° *Extinctions approchées.* — Le réseau du Pb est pratiquement centré, car *u* est très voisin de la valeur $u = 1/4$. Les raies *hkl* telles que la somme $h + k + l$ soit impaire ont donc une intensité faible. Sur le cliché nous observons nettement la raie 001 ($\theta \cong 9°$) puis plus difficilement 102 ($\theta \cong 20°$) et 221 ($\theta \cong 34°$). Les raies 111, 201, 212, 113 et 302, qui ne coïncident cependant pas avec une raie intense, ne peuvent être observées. On peut conclure que les intensités des raies 003, 203, 311, très voisines de raies intenses, sont tout à fait négligeables.

Nous avons dû, pour utiliser les mêmes axes de référence que dans l'appendice I, effectuer le changement d'axes :

$$\begin{cases} \vec{A} = \vec{a} + \vec{b} \\ \vec{B} = \vec{a} - \vec{b} \\ \vec{C} = \vec{c} \end{cases} \quad \text{de matrice} \quad \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad \begin{cases} H = h + k \\ K = h - k \\ L = l. \end{cases}$$

— Anciens axes $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ (maille primitive) ; indices des plans *hkl*.

— Nouveaux axes $\vec{A}$, $\vec{B}$, $\vec{C}$ (maille double) indices HKL.

Un examen attentif des clichés (*a*) et (*b*) de la planche B montre que l'oxyde à raies élargies est orthorhombique pseudo-quadratique. En effet, conformément à la formule établie dans l'appendice I, dans ce cas de pseudo-symétrie simple, le dédoublement symétrique des raies peut s'écrire :

$$R^2_{HKL} - R^2_{\bar{H}KL} = 4.H.K.\mu.R^2_{100}. \qquad (5)$$

Et l'on constate effectivement que :

1° Les raies du type HOL (*hhl*) comme 001 (001), 200 (110), 002 (002), 202 (112), 400 (220), 402 (222), 204 (114) ne s'élargissent pas.

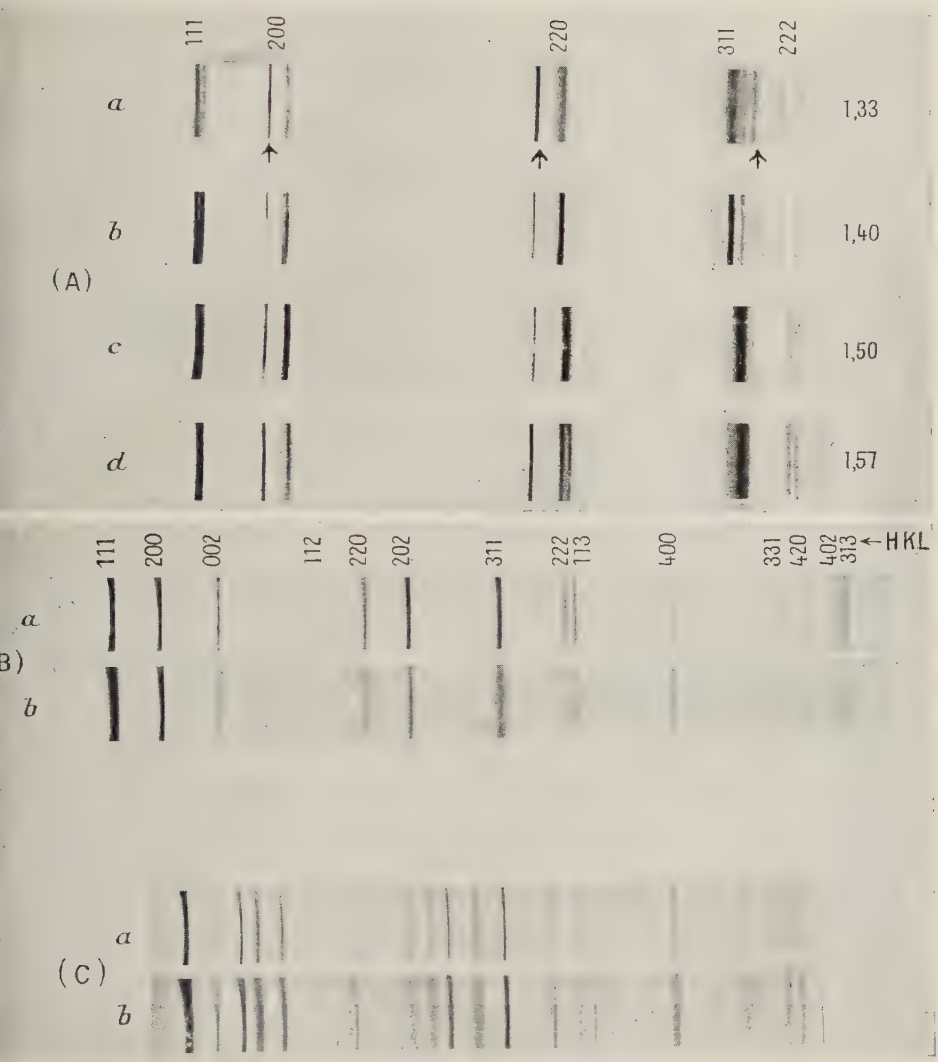
2° La largeur des autres raies est très sensiblement proportionnelle au produit H.K, comme le veut la formule (5). Nous trouvons en effet finalement pour les valeurs de $\Delta N_{(\mathring{A})^{-2}}$ calculées (proportionnelles à H.K) et mesurées, les résultats suivants :

hkl	101	102	200	211	202	103	301	310	213	312
HKL	111	112	220	311	222	113	331	420	313	422
$\Delta N_{mes.}$	0,37	0,28	0,78	0,58	0,45	0,16	1,45	1,44	0,54	1,44
$\Delta N_{calc.}$	0,20	0,20	0,80	0,60	0,80	0,20	1,80	1,60	0,60	1,60

Les largeurs des raies ont été mesurées à la règle, c'est-à-dire sans précaution spéciale. Ces observations constituent donc une vérification semi-quantitative du mécanisme de la pseudo-symétrie.

Il faut noter qu'en aucun cas nous n'avons observé la séparation des deux composantes d'une même raie bien que, d'après la largeur des raies non dédoublées, cette séparation devrait être observable, tout au moins dans les cas les plus favorables. Nous pensons que cela tient à ce que les cristallites constituant nos produits n'ont pas tous le même écart à la symétrie quadratique.

b) *Méthodes de préparation de* PbO α *parfaitement quadratique et de* PbO α *pseudo-quadratique.* — Nous avons observé, que, lorsque l'on prépare du protoxyde rouge dans sa zone de stabilité thermique, il est généralement pseudo-quadratique ; par contre, lorsqu'on opère dans la zone de stabilité de PbO jaune, on obtient du protoxyde rouge, parfaitement quadratique. Dans le premier cas, c'est-à-dire, à basse température, on observe intermédiaire-



A. — *Clichés de poudre des solutions solides pseudo-cubiques*, PbO_n.

a) $n = 1{,}33$ (limite inférieure) *b*) $n = 1{,}40$.
d) $n = 1{,}57$ (limite supérieure) *c*) $n = 1{,}50$.

Les raies de l'étalon (NaCl) sont marquées (↑) sur le cliché (*a*). Observer :
1° Le déplacement d'ensemble des raies du corps par rapport aux raies de l'étalon : traduit la variation avec *n* de l'arête *a* du pseudo-cube.
2° La variation de l'écartement des deux composantes de la raie 111 ou 222 (μ) et de la raie 200 (ε) avec la composition.

B. — *Cliché de poudre du protoxyde rouge*, $PbO\alpha$.

a) Parfaitement quadratique; *b*) Orthorhombique pseudo-quadratique.

C. — *Cliché de poudre du minium*, Pb_3O_4.

a) Parfaitement quadratique ; *b*) Orthorhombique pseudo-quadratique.

ment du protoxyde jaune, conformément à la règle des paliers d'Ostwald. Dans le second cas, le protoxyde rouge s'est évidemment formé directement : si on le maintient longtemps à la température d'expérience, il se transforme en protoxyde jaune, forme stable dans ces conditions.

Le protoxyde rouge est donc pseudo-quadratique lorsqu'il provient de la transformation de l'oxyde jaune, PbO β ; il est véritablement quadratique lorsqu'il se forme directement. C'est bien ce qui résulte de l'étude des produits obtenus par les différents procédés de préparation que nous décrivons ici :

1° *Préparation de* PbO α *quadratique.* — Si l'on chauffe un oxyde supérieur, tel que PbO_2, Pb_3O_4 ou Pb_2O_3 à 560° dans une enceinte vide, jusqu'à ce que cesse tout dégagement gazeux, on obtient du protoxyde rouge dont le cliché est celui d'une substance quadratique normale. Le dosage chlorométrique montre qu'il ne contient pas d'oxygène en excès.

2° *Préparation de* PbO α *pseudo-quadratique.* — En précipitant par la soude une solution concentrée d'un sel de plomb, on obtient d'abord du protoxyde jaune ; il se transforme ensuite en protoxyde rouge par contact prolongé avec la solution.

— en traitant PbO β ou $Pb(OH)_2$ par une solution sursaturée, bouillante de soude caustique.

— par décomposition thermique de $Pb(OH)_2$ et de CO_3Pb, à aussi basse température que possible (300°), dans un courant d'azote (Byström) ou dans une enceinte vide (Tyler).

Tyler remarque que les produits dont le cliché est « anormal », ont une activité catalytique supérieure à celle des produits « normaux ».

— Par broyage à froid de PbO β : l'écart à la symétrie quadratique est très grand dans ce cas, et les raies les plus sensibles à la pseudo-symétrie sont si diffuses qu'elles semblent disparaître.

Nous avons essayé de vérifier que l'obtention de PbO rouge pseudo-quadratique est liée à la formation intermédiaire de PbO β, en opérant la précipitation par la soude dans des conditions telles que la formation de PbO jaune soit évitée. On sait que, si l'on ajoute une solution bouillante de soude caustique à une solution chaude d'un sel de plomb, on obtient, en solution très diluée, un précipité blanc d'hydrate de plomb, $Pb(OH)_2$, en solution très concentrée un précipité jaune de PbO β et enfin, en solution saturée, un précipité rouge framboise de PbO α qui provient de la transformation rapide de PbO jaune, formé intermédiairement.

Nous avons observé que le protoxyde jaune se transforme d'autant plus rapidement en protoxyde rouge que la bouillie contient moins d'eau. Il était donc tout naturel, pour préparer directement PbO

rouge, d'opérer en présence d'une quantité d'eau aussi faible que possible. Nous avons mis au point les deux modes opératoires suivants :

1° Nous mélangeons à froid de la soude caustique en bâtonnets, de l'acétate de plomb cristallisé et quelques gouttes d'eau, et nous portons à l'ébullition ce mélange ;

2° Nous jetons de l'acétate de plomb cristallisé dans une solution sursaturée de soude caustique bouillante : on voit alors les cristaux d'acétate changer de coloration, pour passer directement au rouge.

Dans ces deux préparations nous n'observons jamais la formation d'un précipité jaune et, comme nous le pensions, le protoxyde rouge obtenu dans ces conditions, est caractérisé par un écart à la symétrie quadratique pratiquement nul.

c) *Expériences d'oxydation de* PbO α *pseudo-quadratique.* — 1° *Action de l'oxygène sur* PbO α *pseudo-quadratique.* — Chauffé longuement vers 300° dans l'oxygène, PbO α s'oxyde soit en la phase pseudo-cubique, soit en minium, soit, le plus souvent, en un mélange de ces deux phases. Si l'on interrompt cette oxydation bien avant qu'elle ne soit complète, on peut espérer que la phase PbO α qui se trouve au contact des oxydes supérieurs, minium et la phase pseudo-cubique, ait atteint, si toutefois elle fixe de l'oxygène en phase unique, son degré d'oxydation maximum.

Nous avons mesuré avec précision les paramètres cristallins de la maille quadratique de PbO α ainsi oxydé : ils ne subissent aucune variation dans la limite de sensibilité de nos mesures.

Une étude plus fine montre, cependant, que les raies de PbO α sensibles à la pseudo-symétrie, s'élargissent davantage au cours de l'oxydation : la fixation d'oxygène dans la phase PbO α se traduit donc par un accroissement de son écart à la symétrie quadratique. Si l'on chauffe à 500° dans une enceinte vide le produit ainsi oxydé, son écart à la symétrie quadratique devient très voisin de zéro.

2° *Spécificité de l'action de l'oxygène.* — On pouvait se demander si, dans les méthodes de préparation décrites ci-dessus (*b*), l'écart à la symétrie quadratique n'était pas provoqué par un petit excès de gaz carbonique ou d'eau, puisque l'on ne voit pas très bien d'où proviendrait un petit excès d'oxygène. Nous avons donc étudié l'action de CO_2 et de l'eau sur du protoxyde rouge pseudo-quadratique à 300°, en la comparant à celle de l'oxygène sec. Nous avons fait les observations suivantes :

Son écart à la symétrie quadratique μ croît, lorsqu'on le chauffe dans l'oxygène sec. Il décroît, au contraire, lorsqu'on chauffe l'oxyde, soit dans de l'azote chargé de 50 o/o de vapeur d'eau, soit dans le gaz carbonique, soit, encore, dans une enceinte vide.

Ces expériences établissent que seul l'oxygène, entrant dans le réseau de PbO α, peut accroître sa pseudo-symétrie.

3° *Etude quantitative de la solubilité de l'oxygène dans* PbO α *pseudo-quadratique.* — La formation de deux phases étrangères au cours de l'oxydation, rend difficile la détermination précise de la limite supérieure de solubilité de l'oxygène.

On peut cependant effectuer cette mesure grâce à la pesée continue : la courbe de dissociation en température croissante permet de doser de façon indépendante l'oxygène lié sous forme de minium et l'oxygène en solution dans PbO α. On trouve ainsi une limite supérieure de solubilité de 0,020 atome d'oxygène par molécule de PbO rouge.

PbO α véritablement quadratique s'oxyde également en minium ou en oxyde pseudo-cubique. Les clichés de rayons X montrent, que ni les paramètres de la maille quadratique, ni l'écart μ à la symétrie quadratique, subissent la moindre variation.

Conclusions relatives a PbO α

La variété rouge du protoxyde de plomb, ou PbOα, se présente, suivant son mode de préparation, sous deux formes différentes :

1° *Une forme orthorhombique, pseudo-quadratique*, qui résulte toujours de la transformation de PbO β, jaune, formé intermédiairement.

2° *Une forme parfaitement quadratique*, que l'on obtient directement, c'est-à-dire lorsque l'on évite de passer par le protoxyde jaune.

Seule la variété pseudo-quadratique est susceptible de dissoudre de l'oxygène en phase unique, jusqu'à une limite qui est de l'ordre de $PbO_{1,020}$. Cette oxydation se traduit par un accroissement de l'écart à la symétrie quadratique, c'est-à-dire par un élargissement accru des raies du cliché de Debye-Scherrer qui étaient déjà larges avant l'oxydation.

Tyler a montré que PbO α à raies larges, possède une activité catalytique remarquable.

C. — Mise en évidence d'un phénomène de pseudo-symétrie dans le minium, Pb_3O_4

On sait que le minium est un oxyde salin, que l'on peut écrire, en notation dualistique, PbO_2, 2PbO. Il est toujours représenté par un palier horizontal sur nos courbes de décomposition des différents oxydes de plomb, obtenues à la thermobalance (fig. 2, 16, 17) : il ne semble donc pas tolérer un écart très important à la composition stœchiométrique.

On rencontre, cependant, comme dans le cas de PbO α, deux types de clichés de poudre de minium (Planche C) :

1° Le cliché normal d'une substance quadratique de paramètres :

$$a = 8{,}788 \text{ Å}$$
$$c = 6{,}551 \text{ Å} \quad \text{(d'après Byström).}$$

2° Un cliché « anormal » sur lequel certaines raies sont fortement élargies par rapport aux autres.

S. T. Gross (21) et Byström (3) avaient déjà fait cette observation, sans pouvoir en donner une interprétation satisfaisante.

Cet élargissement inégal des raies s'interprète, exactement comme pour PbO α, si l'on admet que le réseau quadratique du minium s'est légèrement déformé pour devenir orthorhombique pseudo-quadratique. On vérifie bien que :

1° Les raies HOL (*hhl*) comme 200 (110), 002 (002), 400 (220), 202 (112), 402 (222), 600 (330), 602 (332) ne subissent aucun élargissement.

2° Les raies 220 (200), 310 (210), 221 (201), 311 (211), 420 (310), 222 (202), 510 (320), 511 (321), 531 (411), 620 (420), 313 (213), 442 (402) s'élargissent proportionnellement au produit HK. Nous avons vérifié ce fait de façon semi-quantitative comme nous l'avions fait pour PbO α. Cette vérification est excellente.

D. — Écart a la composition stœchiométrique dans le bioxyde de plomb. PbO_2

Le peroxyde de plomb, préparé au laboratoire, possède très souvent une teneur en oxygène qui s'écarte nettement de celle qui correspondrait à la formule PbO_2 ; il peut atteindre la composition $PbO_{1,92}$, sans que son diagramme X permette de déceler la moindre trace de phase étrangère.

Certains auteurs (2), (4) admettent qu'une zone d'homogénéité s'étend depuis PbO_2 jusqu'à $PbO_{1,66}$. Byström, qui a mesuré les paramètres cristallins d'un peroxyde pur, puis, de ce même produit partiellement décomposé à l'air, déduit de la très faible différence entre les valeurs obtenues que la limite inférieure d'homogénéité est voisine de $PbO_{1,95}$. Cette question ne paraît donc pas entièrement élucidée et nous avons cru nécessaire d'effectuer une étude quantitative, aussi précise que possible.

Le produit initial de nos expériences est un bioxyde de plomb, pur pour analyse, RP, Rhône-Poulenc, dont la teneur en oxygène, déterminée par chlorométrie, est $n = 1{,}99$. Son cliché de rayons X montre qu'il est constitué par la phase PbO_2 pure. Sa décomposition thermi-

que à 320°, effectuée sous vide avec pompage continu des gaz libérés, conduit, déjà pour la composition moyenne $PbO_{1,82}$, à un produit qui renferme une proportion appréciable de la phase pseudo-cubique. D'après le cliché de rayons X, cette phase a bien la composition limite $PbO_{1,57}$.

a) *Mesure des paramètres.* — Nos clichés de monochromateur avec étalon, nous ont permis de mettre en évidence des variations très faibles des dimensions de la maille de l'oxyde puce entre les teneurs $PbO_{1,99}$ et $PbO_{1,82}$ (mélange d'oxyde puce et de $PbO_{1,57}$).

Le rapport c/a des paramètres de la maille quadratique, mesuré par une méthode différentielle, à l'aide du couple de raies 220 et 002, subit une variation de 0,06 o/o. Le paramètre a, mesuré sur les raies 110, 200, 220, varie de 0,05 o/o ; le paramètre c, obtenu, soit, par mesure directe sur 002, soit, à partir des valeurs de a et de c/a, ne subit pas de variation mesurable.

Le tableau suivant donne les résultats de nos mesures de a et de c/a :

Paramètre	$PbO_{1,99}$	Limite inférieure
c/a : mesure directe de 220 et 002.	$0,6827 \pm 0,0001$	$0,6823 \pm 0,0001$
a	$4,945 \pm 0,001$	$4,948 \pm 0,001$

(On a pris : $a_{ClNa} = 5,6273$ et $K\alpha_1 Cu = 1,537395$ Å).

b) *Détermination de la limite de la zone d'homogénéité de l'oxyde puce.* — Nous avons déterminé cette limite de la façon suivante :

Soit A un produit, obtenu en chauffant sous vide du PbO_2 normal jusqu'à ce qu'il atteigne la composition moyenne $PbO_{1,82}$. C'est, alors, un mélange d'oxyde puce et d'oxyde pseudo-cubique. Il est très vraisemblable que ces deux phases ont l'une et l'autre leur teneur limite. Un examen attentif du cliché de rayons X confirme que la phase pseudo-cubique a bien la composition limite $PbO_{1,57}$.

Soit B un mélange étalon, de composition moyenne $PbO_{1,794}$, obtenu en mélangeant 90 o/o de A + 10 o/o de $PbO_{1,57}$ pur. Sur le cliché de B les raies de la phase pseudo-cubique apparaissent évidemment un peu plus intenses que sur le cliché du produit A.

L'enregistrement microphotométrique permet de mesurer le rapport R des intensités des raies de la phase $PbO_{1,5}$ à celles du bioxyde, sur les clichés des produits A et B. Si nous reportons ces valeurs sur un graphique (fig. 19), nous obtenons une série de droites représen-

tant les variations de R avec la composition moyenne n, en joignant les deux points relatifs au même couple de raies.

On peut admettre que, dans un petit intervalle de composition, le rapport des intensités des raies des deux phases est proportionnel à la concentration de la phase pseudo-cubique dans le mélange. On

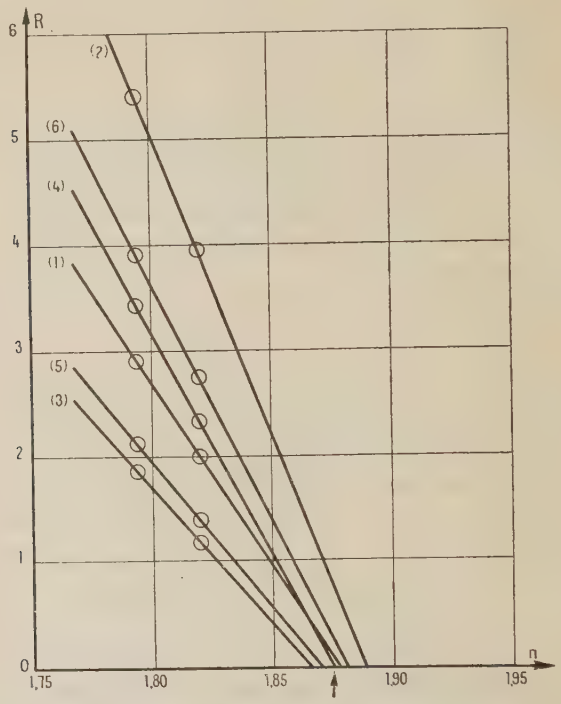


Fig. 19. — *Détermination de la limite inférieure de la zone d'homogénéité de l'oxyde puce.*

Variation du rapport $R = \frac{I(PbO_{1,57})}{I(PbO_2)}$ des intensités relatives des raies de l'oxyde puce et de la phase pseudo-cubique limite ($n = 1,57$) en fonction de la composition moyenne du mélange. On obtient la limite de la zone d'homogénéité de l'oxyde puce en extrapolant jusqu'à $R = 0$. Nous trouvons ainsi : $n = 1,875$.

N°s de la droite .	1	2	3	4	5	6
$R = \frac{PbO_{1,57}}{PbO_2}$ . . .	220 / 220	220 / 002	202 / 220	202 / 002	311 / 220	311 / 002

obtient donc la composition de la phase limite en prolongeant les droites, qui représentent les variations de R, jusqu'à la valeur pour laquelle le rapport :

$$R = \frac{I(PbO_{1,57})}{I(PbO_2)}, \text{ est nul.}$$

Les droites 1, 2, 3, 4, 5, 6 coupent l'axe des abscisses entre les compositions $n = 1,867$ et $n = 1,881$. La limite inférieure de la zone d'homogénéité est donc :

$$n = 1,875 \pm 0,007.$$

Ce procédé de dosage est d'autant plus correct que nous sommes dans un cas favorable : les cristaux des deux phases sont très

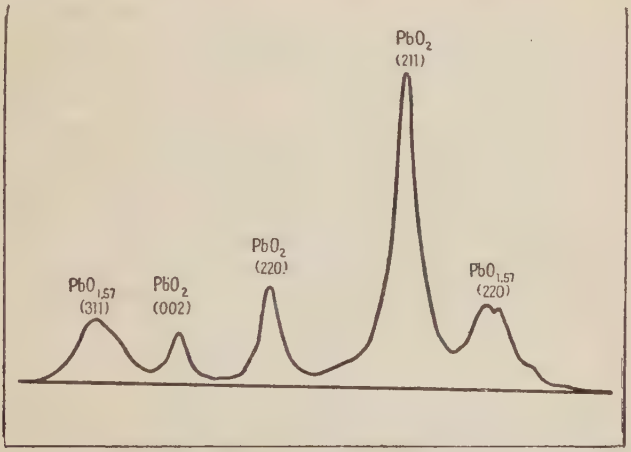


Fig. 20. — *Enregistrement microphotométrique* du cliché de poudre d'un mélange d'oxyde puce (phase limite inférieure dont on veut déterminer la composition) et de la phase pseudo-cubique limite ($n = 1,57$), dont la composition moyenne est : $PbO_{1,82}$.

fins (de l'ordre de quelques 0,1 μ) et leur contraste d'absorption (différence de pouvoir absorbant entre les deux oxydes de plomb) est négligeable (22).

D'autre part, nous avons pris les deux précautions suivantes :

1° Nous avons comparé des raies d'intensités voisines et situées dans le même domaine angulaire.

2° Nous avons réglé le temps de pose des clichés de façon que la densité photographique des raies étudiées reste faible : il y a, dans ce cas, proportionnalité entre la densité photographique et l'intensité du faisceau de rayons X.

Une seule petite difficulté est due à la largeur des raies de la phase pseudo-cubique (fig. 20). Nous avons mesuré l'intensité totale diffrac-

tée pour les raies 311 (droites 5 et 6), et 220 (droites 1 et 2) ; dans ce dernier cas nous avons en plus effectué une mesure sur une de ses composantes orthorhombiques, 202 (droites 3 et 4).

En conclusion, le peroxyde de plomb, PbO_2, peut perdre de l'oxygène en phase unique jusqu'à la composition $PbO_{1,875}$. Cette variation de composition se traduit par une très petite dilatation du réseau dans le plan de base du prisme quadratique.

E. — Etude préliminaire d'une nouvelle phase de composition $PbO_{1,87}$

Nous avons déjà signalé l'existence d'une nouvelle phase de composition $PbO_{1,87}$, que nous préparons par attaque des oxydes pseudo-cubiques par l'acide acétique bouillant. L'analyse, par chlorométrie, de cet oxyde, fournit la valeur $n = 1,87$. Son diagramme de rayons X est spécifique : il est en effet totalement différent de celui des autres oxydes de plomb et, en particulier, de celui de PbO_2. Le tableau I reproduit le diagramme de poudre de cette phase, qui n'avait jamais été décrite. Cet oxyde est de couleur brun-foncé.

Si l'on se place du point de vue chimique, on doit rapprocher cet oxyde du bioxyde de plomb, PbO_2. On sait, en effet, que le minium, Pb_3O_4, attaqué par un acide, laisse un résidu d'oxyde puce, suivant l'équation :

(1) $$PbO_{1,33} \rightarrow 0,33\ PbO_2 + 0,67\ PbO \text{ (en solution)}.$$

Les solutions solides pseudo-cubiques se dissolvent partiellement dans l'acide acétique, suivant un mécanisme très voisin :

(2) $$PbO_{1,50} \rightarrow 0,50\ PbO_{1,87} + 0,50\ PbO \text{ (en solution)}.$$

La seule différence est que l'on obtient, au lieu de PbO_2, la phase que nous décrivons ici. Le fait qu'elle a la composition $PbO_{1,87}$ ne constitue pas, à notre avis, une différence essentielle, puisque, par extraction à partir du minium, on obtient un oxyde puce de composition, $PbO_{1,92}$, assez différente de celle de la composition stœchiométrique, PbO_2.

Cette phase joue donc par rapport aux solutions solides pseudo-cubiques ($1,33 < n < 1,57$) le même rôle d'anhydride d'acide que PbO_2 dans le minium.

Nous n'avons fait aucune expérience d'oxydation ou de réduction permettant d'établir si cette phase est un véritable composé défini, de formule Pb_8O_{15}, ou, si elle appartient à un domaine de solutions solides. Le fait que la composition de cette phase, $PbO_{1,875}$, coïncide très exactement avec la limite inférieure du domaine d'homogénéité

de PbO_2, conduirait à penser qu'il s'agit d'une variété allotropique, non stœchiométrique, de l'oxyde puce. Nous n'avons, pour l'instant, aucun moyen de prendre position sur la nature véritable de cette phase.

TABLEAU I

$PbO_{1,87}$. *Diagramme de poudre* — CuKα.

d. = distance interréticulaire. I = intensité.
t.i. = très intense. i. = intense. m. = moyen.
t.f. = très faible. f. = faible.

I	$d_{Å}$	I	$d_{Å}$	I	$d_{Å}$
t.f.	6,26	t.f.	2,30	f.	1,530
i	3,80	m.	2,21	f.	1,515
t.f.	3,57	m.	1,998	f.	1,423
t.i.	3,128	m.	1,902	t.f.	1,374
m.	2,97	i.	1,835	t.f.	1,358
i.	2,72	m.	1,800	t.f.	1,310
m.	2,60	m.	1,632	t.f.	1,267
	2,48	f.	1,555	f.	1,237
	2,38	f.	1,545		

CONCLUSIONS GENÉRALES

Des clichés de Debye-Scherrer, à fond très clair et à raies très fines, obtenus, grâce à l'emploi d'une chambre à focalisation placée derrière un monochromateur à lame courbe, nous ont permis une étude précise du système plomb-oxygène. En particulier, l'interprétation, à la fois simple et fine des clichés de Debye-Scherrer des nombreuses solutions solides pseudo-symétriques que nous avons rencontrées, nous conduit à une description nouvelle de ce système, description qui a le mérite de réaliser une synthèse entre les conclusions, apparemment opposées, des nombreux travaux antérieurs.

A la suite de cette étude, nous pouvons décrire le diagramme plomb-oxygène de la manière suivante (fig. 21) :

1° *Le protoxyde.* — On sait qu'il se présente sous deux variétés polymorphes.

La variété jaune orthorhombique, ou PbO β stable à température élevée, ne subit pas de variation de composition en phase unique.

La variété rouge, PbO α, se présente sous forme orthorhombique, pseudo-quadratique, lorsqu'elle provient de PbO β. Elle peut, alors, s'oxyder légèrement en phase unique, ce qui a pour effet d'accroître son écart à la symétrie quadratique.

Si l'on prépare la variété rouge du protoxyde de plomb en évitant la formation intermédiaire de PbO β, on l'obtient sous une forme parfaitement quadratique, qui ne dissout pas l'oxygène.

2° *Le minium*, Pb_3O_4. — Le réseau quadratique du minium peut se déformer légèrement, comme celui de PbO rouge, pour devenir orthorhombique, pseudo-quadratique. Il est raisonnable de penser que cette déformation est liée à une petite variation de composition par rapport à la formule Pb_3O_4.

3° *Le bioxyde*, PbO_2. — Il est susceptible de perdre de l'oxygène en phase unique, jusqu'à la composition $PbO_{1,87}$. Cette variation de composition se traduit seulement par une très faible contraction du réseau suivant le plan de base 001 du prisme quadratique.

4° *Les solutions solides pseudo-cubiques*, PbO_n ($1{,}33 < n <$ [illegible]). — Entre $PbO_{1,33}$ et $PbO_{1,57}$ s'étend un large domaine de solutions solides, dont l'unité résulte de l'unicité de la structure : toutes ces solutions solides sont, en effet, orthorhombiques, pseudo-cubiques ; elles ne se distinguent les unes des autres que par des valeurs différentes de leurs paramètres d'écart à la symétrie cubique.

Dans ce domaine, la coloration, l'arête a du pseudo-cube, maille élémentaire, et l'écart μ à la symétrie quadratique, varient de façon continue et régulière avec la teneur en oxygène.

Ces solutions solides, désordonnées au voisinage des limites, peuvent s'ordonner autour de la composition Pb_2O_3 lorsqu'on les prépare par oxydation lente des oxydes inférieurs (interprétation de la courbe des variations de ε avec la teneur).

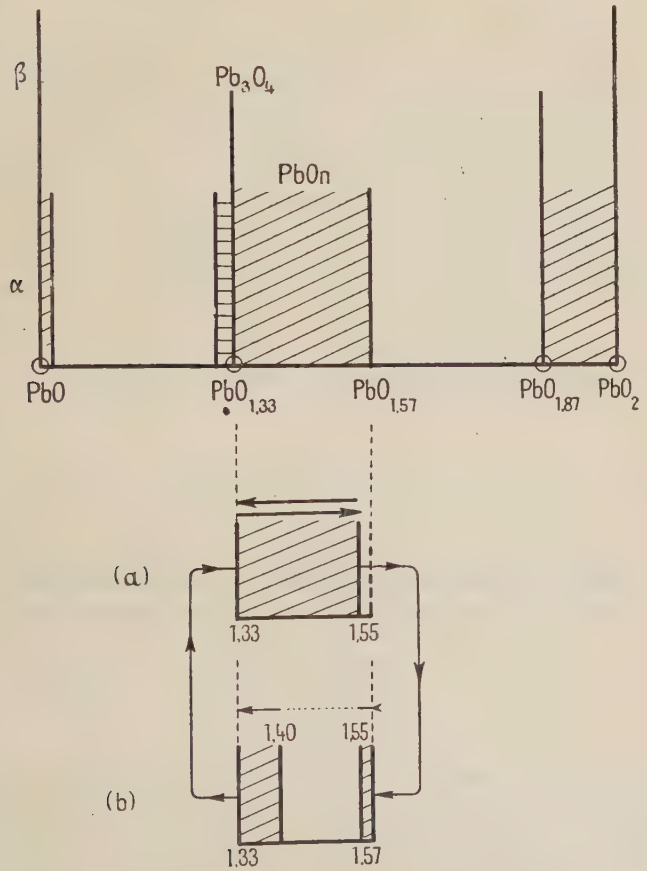


Fig. 21. — *Système plomb-oxygène d'après le présent travail.*

Les zones hachurées indiquent les domaines de solutions solides, et les petits cercles les composés définis.

Détail du domaine $PbO_{1,33}$ — $PbO_{1,57}$. — *a*) Solutions solides continues entre $n = 1{,}33$ et $n = 1.55$ (par oxydation lente des oxydes inférieurs).

b) Aspect discontinu du domaine : deux zones de solutions solides désordonnées, $1{,}33 < n < 1{,}41$ et $1{,}55 < n < 1{,}57$ (par dissociation des oxydes supérieurs).

A l'intérieur du domaine de composition $1{,}33 < n < 1{,}55$, ces solutions solides s'oxydent ou se réduisent de façon continue et réversible; par contre, si, au cours de l'oxydation, on dépasse la limite $n = 1{,}55$, une réduction ultérieure les conduit, par un saut de composition, depuis $n = 1{,}55$ jusqu'à $n = 1{,}41$. Ces deux limites sont précisément celles que la courbe des variations de ε en fonction de la composition, nous conduit à assigner au domaine à l'intérieur duquel l'état ordonné est réalisable.

Il est bien évident que, suivant que l'on prépare ces phases à partir des oxydes inférieurs ou des oxydes supérieurs, le système prendra l'aspect continu de solutions solides homogènes ou celui de deux domaines étroits de solutions solides désordonnées s'étendant, l'un, entre les compositions $n = 1.57$ et $n = 1{,}55$, l'autre entre $n = 1{,}41$ et $n = 1{,}33$. C'est sous l'un ou l'autre de ces deux aspects, que le système a été décrit par les différents auteurs qui l'ont étudié.

5° *L'oxyde de composition* $PbO_{1{,}87}$. — Cet oxyde joue dans les solutions solides pseudo-cubiques le même rôle d'anhydride d'acide, que PbO_2 dans le minium. Son diagramme de rayons X, tout à fait spécifique, ne permet cependant pas de dire s'il doit être considéré comme une variété polymorphe, non stoechiométrique, de l'oxyde puce ou comme un composé défini de formule Pb_8O_{15}.

APPENDICE I

ÉTUDE THÉORIQUE DU CLICHÉ DE DEBYE-SCHERRER D'UNE SUBSTANCE ORTHORHOMBIQUE PSEUDO-CUBIQUE (*)

A. — Généralités

Si nous désignons par $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ les translations élémentaires du réseau direct r, les vecteurs $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$, tels que $\vec{A}.\vec{a} = 1$ ↻, $\vec{A}.\vec{b} = 0$ ↻, $\vec{A}.\vec{c} = 0$ ↻, définissent le réseau réciproque R de r. Chaque raie du cliché de Debye-Scherrer représente tous les nœuds N de R situés sur une même sphère O de rayon R_{hkl}.

Supposons que le réseau R se déforme de telle façon que l'ordre n de l'axe de symétrie indépendant, Λn, ($n > 2$ dans les 4 systèmes

(*) Cette étude est une application particulière de la méthode générale développée, par ailleurs, par R. Faivre (19).

cristallins dotés d'un axe principal) soit divisé par le diviseur entier m. Les nœuds, N, situés sur la sphère O se séparent en m familles de nœuds N'_1, N'_2 ... situés sur les sphères O'_1, O'_2 ...

La *position* de la raie de Debye-Scherrer, représentant les nœuds N'_2, peut être définie à partir de celle de la raie représentant les nœuds N'_1 à l'aide de la différence :

$$\Delta R^2_{2-1} = | h_2\vec{A} + k_2\vec{B} + l_2\vec{C} |^2 - | h_1\vec{A} + k_1\vec{B} + l_1\vec{C} |^2, \qquad (3)$$

des carrés des rayons de ces sphères.

Avec R. Faivre, nous appellerons *pseudo-symétrie simple* ce type de déformation. Lorsque, au contraire, plusieurs éléments de symétrie indépendants sont dégénérés au cours de la déformation, nous aurons affaire à une *pseudo-symétrie composée*, qui peut évidemment être considérée comme une suite de pseudo-symétries simples.

Si *R* est holoédrique et si la *déformation est petite*, on obtient les *intensités* relatives des raies issues d'une même raie-limite, en comptant le nombre de nœuds N' de R', attachés à chacune de ces raies.

B. — Etude particulière du cliché de Debye-Scherrer d'une substance orthorhombique pseudo-cubique

a) *Analyse de la déformation du reseau réciproque.* — La symétrie totale S, des positions des nœuds dans le réseau réciproque, R, d'une substance cubique, peut être définie, à partir des éléments de symétrie indépendants, par l'expression :

$$S = 4 \times 3 \times 2 \times 2.$$

Pour une substance orthorhombique, l'expression de la symétrie totale des positions des nœuds de R s'écrit :

$$S = 2 \times 2 \times 2.$$

L'abaissement de symétrie, lorsqu'un réseau cubique se déforme pour donner un réseau orthorhombique, se réduit à la suppression de l'axe ternaire, que l'on peut représenter symboliquement par :

$$3 \rightarrow 1$$

et à l'abaissement, dans le rapport de 2, de l'ordre de l'axe quaternaire :

$$4 \rightarrow 2.$$

Il est évident, que la déformation globale (pseudo-symétrie com-

posée) peut être décomposée en ces deux déformations élémentaires successives qui constituent chacune une pseudo-symétrie simple.

b) *Etude de la pseudo-symétrie simple, quadratique pseudo-cubique.* — On peut grouper dans le réseau, R, cubique, les 48 homologues d'un nœud, pris en dehors de tout élément de symétrie, en trois familles de 16 nœuds, que nous convenons de représenter par les trois nœuds *hkl*, *lhk*, *klh*. Les homologues appartenant à chacune de ces familles se répètent par les opérations de symétrie dont les opérateurs sont les axes indépendants, autres que L_3. Les trois chefs de files de ces groupes de nœuds se déduisent l'un de l'autre par la symétrie L_3.

La déformation de R, qui peut être symbolisée par la suppression de l'axe L_3, sépare la famille unique de nœuds *hkl* ↻, situés sur une même sphère (O), en trois familles de nœuds *hkl*, situés sur la sphère (O'_1), *lhk* sur (O'_2) et *klh* sur (O'_3).

La raie de Debye-Scherrer unique, qui représente les 48 nœuds *hkl* du réseau cubique, se dissocie en trois raies qui représentent chacune les 16 nœuds appartenant respectivement aux familles *hkl*, *lhk*, *klh*.

Pour déterminer les positions des raies, appliquons la formule (3), en tenant compte de l'orthogonalité des vecteurs $\vec{A'}$, $\vec{B'}$, $\vec{C'}$ (du réseau R quadratique) que l'on peut exprimer :

$$\vec{A'}.\vec{B'} = \vec{B'}.\vec{C'} = \vec{C'}.\vec{A'} = 0$$

et de l'égalité des modules :

$$|\vec{A'}| = |\vec{B'}| = \vec{R'}_{100}.$$

Le symbole $\vec{A'}.\vec{B'}$ représente le produit scalaire des vecteurs $\vec{A'}$ et $\vec{B'}$ En prenant : $h_1k_1l_1 = hkl$ et successivement :

$$h_2k_2l_2 = lhk \text{ et } klh,$$

il vient :

$$^{lhk}_{hkl}\Delta R'^2 = R'^2_{100}(l^2 - k^2)\left(1 - \frac{C'^2}{A'^2}\right).$$

Posons :

$$\varepsilon = 1 - \frac{C'^2}{A'^2}$$

il vient :

$$^{lhk}_{hkl}\Delta R'^2 = \varepsilon.R'^2_{100}.(l^2 - k^2)$$

et :

$$^{klh}_{hkl}\Delta R'^2 = \varepsilon.R'^2_{100}(l^2 - h^2)$$

dans le réseau direct, on a :

$$\varepsilon = 1 - \frac{a'^2}{c'^2} .$$

Le paramètre ε, ainsi défini, représente l'écart de la symétrie quadratique à la symétrie cubique. En effet, lorsque :

$$a' = c' \text{ (maille cubique)},$$

l'on a bien :

$$\varepsilon = 0.$$

Les expressions :

$$\left.\begin{aligned} R'^2_{lhk} - R'^2_{hkl} &= \varepsilon . R'^2_{100} . (l^2 - k^2) \\ R'^2_{klh} - R'^2_{hkl} &= \varepsilon . R'^2_{100} . (l^2 - h^2) \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

mesurent l'écartement entre les composantes quadratiques d'une raie cubique. Cet écartement, proportionnel à ε, est également une fonction simple des indices *hkl*.

c) *Etude de la pseudo-symétrie simple, orthorhombique pseudo-quadratique.* — La déformation du réseau R, quadratique, en un réseau orthorhombique, peut être symbolisée par la dégénérescence de l'axe quaternaire A_4 en un axe binaire.

Cette déformation sépare la famille unique de 16 nœuds *hkl*, situés sur une même sphère (O'), en deux familles de nœuds *hkl*, situés sur la sphère (O'_1) et $\overline{h}kl$ sur la sphère (O'_2).

La raie de Debye-Scherrer unique, qui représente les 16 nœuds *hkl* dans le réseau quadratique, se dissocie en deux raies, représentant chacune les 8 nœuds appartenant respectivement aux familles *hkl* et $\overline{h}kl$.

Un raisonnement analogue à celui du paragraphe précédent, nous conduit à poser :

$$\cos \gamma = \mu.$$

γ désignant l'angle des vecteurs $(\widehat{\vec{a}, \vec{b}})$ de la maille orthorhombique. Le paramètre μ définit l'écart de la symétrie orthorhombique à la symétrie quadratique ; il est bien nul lorsque $\gamma = \frac{\pi}{2}$ (maille quadratique).

En posant $|\vec{A''}| = |\vec{B''}| = R''_{100}$, on arrive à l'expression suivante de l'écartement des composantes orthorhombiques d'une raie quadratique :

$$R''^2_{\bar{h}kl} - R''^2_{hkl} = 4\mu hk R''^2_{100} \qquad (5)$$

d) *Etude de la pseudo-symétrie composée, orthorhombique pseudo-cubique.* — Dans les considérations précédentes, relatives

aux pseudo-symétries simples, nous n'avons pas eu besoin de connaître la position des raies du réseau limite par rapport à celles du réseau réel. Mais cette connaissance devient nécessaire lorsqu'on traite un problème de pseudo-symétrie composée.

Le choix des mailles quadratique et cubique est arbitraire.

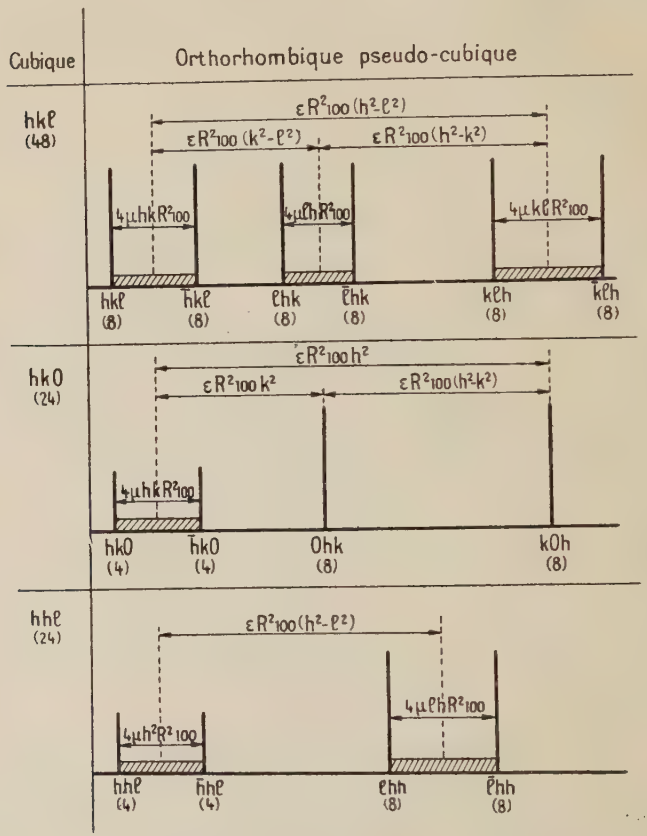


Fig. 22.

Structure fine des raies de Debye-Scherrer d'une substance orthorhombique pseudo-cubique.

Le chiffre placé au-dessous de chaque raie indique le nombre de nœuds du réseau réciproque qui participent à sa formation. Au sein de chaque groupe de raies, issues d'une même raie du réseau-limite, ce nombre mesure très sensiblement les intensités relatives. C'est cette propriété que nous exprimons en représentant chacune de ces raies par un trait dont la hauteur est proportionnelle à ce nombre. Nous avons hachuré les intervalles entre les doublets résultant de la pseudo-symétrie simple quadratique à orthorhombique.

Pour rendre claire la figure, on a choisi arbitrairement μ petit vis-à-vis de ε.

Nous convenons, pour la simplicité des résultats, de choisir des mailles cubique et quadratique telles que le module du vecteur $\vec{A}$. $|\vec{A}| = R_{100}$ de la maille orthorhombique soit conservé au cours des déformations successives :

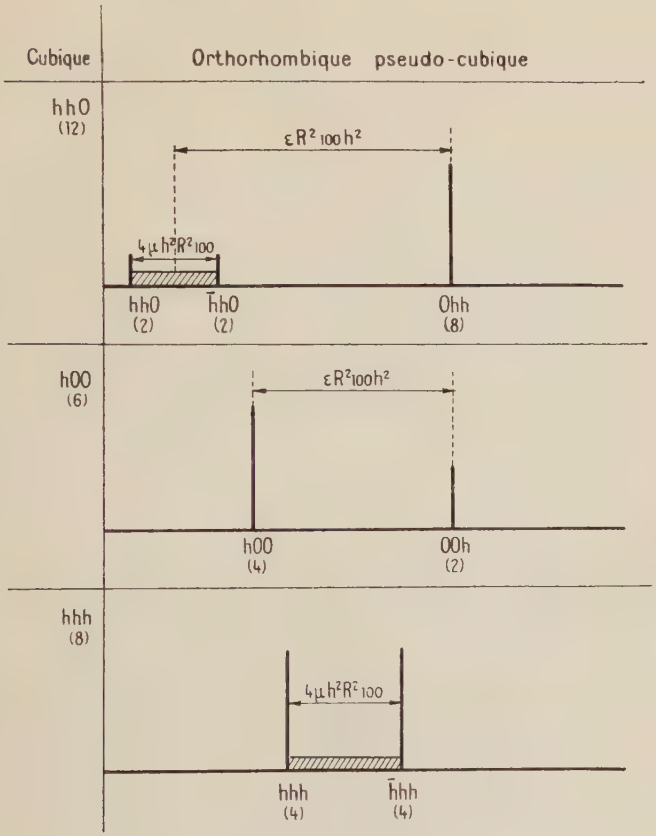


Fig. 22 (*suite*).

Cas de dissociation particulière :

hko : un seul des 3 dédoublemeuts orthorhombiques se produit.

hhl : deux composantes quadratiques sont confondues.

hho : deux composantes quadratiques sont confondues et ne subissent pas le dédoublement orthorhombique.

hoo : pas de dédoublement orthorhombique ; deux composantes quadratiques sont confondues.

hhh : dédoublement orthorhombique seul.

$$\underset{\text{(cubique)}}{R_{100}} = \underset{\text{(quadratique)}}{R'_{\rho}} = \underset{\text{(orthorhombique)}}{R''_{100}}.$$

Dans le réseau direct r, cette convention devient :

$$a = a' = a'' \sin \gamma.$$

Les paramètres d'écart à la symétrie cubique sont alors :

$$\varepsilon = 1 - \frac{a^2 \sin^2 \gamma}{c^2}$$

$$\mu = \cos \gamma.$$

Les relations (4) et (5) nous permettent de prévoir la structure fine de toutes les raies du cliché de Debye-Scherrer d'une substance orthorhombique pseudo-cubique.

La raie hkl, la plus générale, est formée de 6 composantes, représentant chacune 8 nœuds du réseau réciproque (fig. 22).

On trouve immédiatement le mécanisme de dissociation des raies du réseau-limite cubique, représentant des nœuds, situés sur des axes ou dans des plans de symétrie, en recherchant les conditions pour lesquelles deux ou plusieurs composantes sont confondues dans la première (relations 4) puis, dans la deuxième pseudo-symétrie. simple (relations 5). On obtient les deux conditions suivantes : $h = k$ ↻ et $h = 0$ ↻. On évalue ensuite le nombre de nœuds représentés par chacune de ces composantes.

Si le réseau réciproque, R, est holoédrique, les intensités relatives des composantes d'une même raie sont proportionnelles (dans les conditions de faible amplitude de la déformation que nous avons énoncées plus haut) au nombre des nœuds qu'elles représentent.

Si le réseau réciproque était hémiédrique, l'hémiédrie n'apparaîtrait pas dans la première pseudo-symétrie (3 → 1), mais seulement dans la seconde, qui peut supprimer l'axe binaire d'hémiédrie (19). Elle se traduirait par l'inégalité des intensités des deux composantes séparées par le dédoublement orthorhombique. La mesure du rapport de ces intensités, effectuée sur une seule raie, permettrait, alors, de prévoir les intensités relatives de ces composantes orthorhombiques, pour toutes les autres raies du cliché.

La figure 22 résume la discussion : pour la rendre plus claire, nous avons choisi μ petit vis-à-vis de ε ; pratiquement les raies peuvent subir des déplacements les unes par rapport aux autres, suivant les valeurs numériques de μ et de ε. L'intensité relative des composantes est représentée par les hauteurs des raies. Les hachures permettent de distinguer instantanément les dédoublements (Q) → (O), des dissociations (C) → (Q). On aperçoit immédiatement la manière, très simple, dont on utilise ce tableau : on examine, d'abord, sur le cliché expérimental toutes les raies dont le mécanisme de dissociation est très

simple (*hoo*) (*hhh*) — — — ; l'analyse de ce mécanisme permet de prévoir facilement la structure fine des raies qui obéissent à des règles de décomposition plus compliquées.

APPENDICE II

ESSAI SUR LA STRUCTURE ET SUR LA NATURE CHIMIQUE DES SOLUTIONS SOLIDES HOMOGÈNES PSEUDO-CUBIQUES

Nous avons effectué des mesures de densité des solutions solides pseudo-cubiques, dans le double but de rechercher, parmi elles, le composé défini correspondant à un réseau idéal, parfaitement périodique qui constituerait, en quelque sorte, la charpente de leur structure et de mettre en évidence le mécanisme élémentaire de la variation de composition en phase unique (insertion ou lacunes portant soit sur les oxygènes, soit sur les plombs). Ces mesures permettent, en principe, de résoudre le problème de la constitution physique des solutions solides. Leur nature chimique peut être précisée grâce à l'étude des variations, avec la teneur en oxygène, de leur concentration relative en ions plombeux, $Pb^{+\pi}$, et ions plombiques, Pb^{+IV}. Ce sont ces expériences et les conclusions, d'ailleurs incomplètes, auxquelles elles conduisent que nous nous proposons d'exposer ici.

a) Mesures de densité. — 1° *Détermination expérimentale des variations de la densité en fonction de la composition.* — Nous avons effectué les mesures de densité dans un picnomètre à capillaire, la poudre étant immergée dans l'eau, qui n'exerce pas d'action dissolvante sur les oxydes de plomb. Afin d'éviter la suspension de l'oxyde à la surface de l'eau, nous avons aggloméré la poudre sous la forme d'un bâtonnet très compact (23). L'éprouvette est immergée dans le picnomètre rempli à moitié d'eau et dégazée sous vide pendant 24 heures, temps au bout duquel on n'observe plus de dégagement gazeux. Trois mesures, effectuées sur le même produit, ont donné les valeurs suivantes de la densité :

$$\rho_{4^\circ} = 9{,}038,\ 9{,}025,\ 9{,}084.$$

L'erreur relative, moyenne, est de $\pm$ 0,3 o/o.

Le tableau II montre les valeurs de la densité pour trois compositions. Il résulte du graphique (fig. 23) que la densité varie linéairement avec la composition.

Mme Mondange, à laquelle nous exprimons nos plus sincères remerciements, a bien voulu vérifier, à l'aide d'une méthode très précise qu'elle vient de mettre au point, deux de ces valeurs : on voit

(tableau II) que ses résultats sont légèrement plus forts que les nôtres, mais qu'ils n'altèrent pas la pente de la droite représentative des variations. Il est important de savoir dans quelle mesure ces chiffres approchent la densité absolue : dans un cas très favorable (verre pilé), la densité d'une poudre, déterminée par Mme Mondange, n'était que de 0,08 o/o inférieure à celle d'un morceau de verre ; dans un cas moins favorable, la densité macroscopique est de 0,6 o/o inférieure à la densité déterminée à partir des données cristallographiques (cas

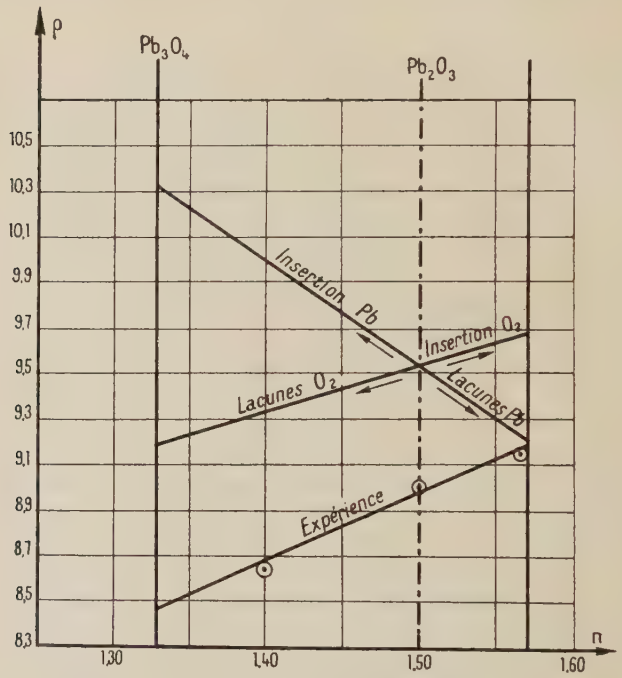


Fig. 23. — *Variations de la densité macroscopique* ρ *de la phase pseudo-cubique avec la composition.*

Comparaison avec la densité calculée à partir des données cristallographiques (volume de la maille) et dans les deux hypothèses de structure des solutions solides envisagées par Hägg (masse de la maille). Seule l'hypothèse de l'insertion ou des lacunes portant sur *l'oxygène* conduit, pour les mesures par diffractions des rayons X, à une courbe très sensiblement parallèle à celle que donnent les mesures directes.

d'un oxyde bien défini). Dans le cas des oxydes de plomb, il paraît donc probable que nos valeurs, à peine inférieures à celles de Mme Mondange, ne sont pas plus de 2 o/o inférieures aux valeurs absolues.

Tableau II

Variation de la densité (mesurée) des solutions solides pseudo-cubiques avec leur teneur en oxygène.

n	1,40	1,50	1,57
Katz	8,68 ± 0,03	9,01 ± 0,03	9,16 ± 0,03
Mondange	8,77 ± 0,02		9,23 ± 0,02

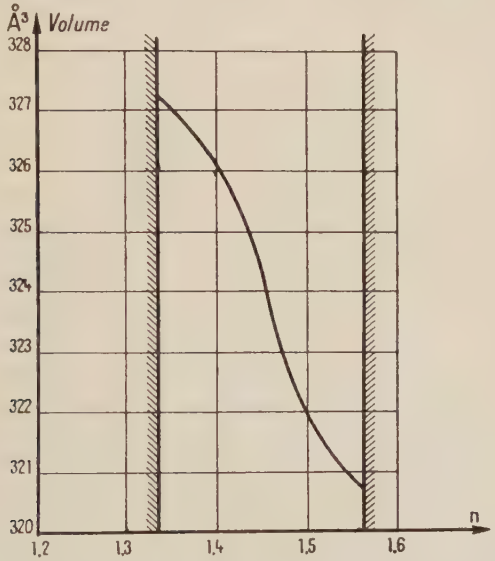


Fig. 24. — *Variation du volume V de la maille élémentaire de l'oxyde pseudo-cubique avec sa composition.*

On voit que le réseau de la solution solide se contracte lorsque sa teneur en oxygène croît.

2° *Etude des variations du volume moléculaire en fonction de la composition.* — Nos clichés de rayons X nous permettent de calculer le volume V de la maille orthorhombique de l'oxyde pseudo-cubique : c'est le produit $V = a^2.c.\sin\gamma$. La courbe de la figure 24 représente les variations de ce volume avec la composition. Elle montre que le réseau de l'oxyde se contracte, lorsqu'il y entre de l'oxygène. Nous avons pu mettre en évidence directement cette contraction par une expérience de dilatométrie isotherme (fig. 25).

3° *Détermination du nombre Z de molécules par maille pour les compositions remarquables mises en évidence au chapitre II.* — Nous avons voulu rechercher, parmi les compositions remarquables, mises en évidence au chapitre II, celle qui correspondrait au composé défini fondamental, à réseau idéal parfaitement périodique, dont dériveraient les solutions solides pseudo-cubiques ($1{,}33 < n < 1{,}57$) étudiées dans ce chapitre.

Ce composé, Pb_xO_y, doit répondre aux deux conditions suivantes :

α) *Il devrait avoir une formule très simple*, parce que le cliché de rayons X, lui-même très simple, conduit à lui attribuer une maille relativement petite.

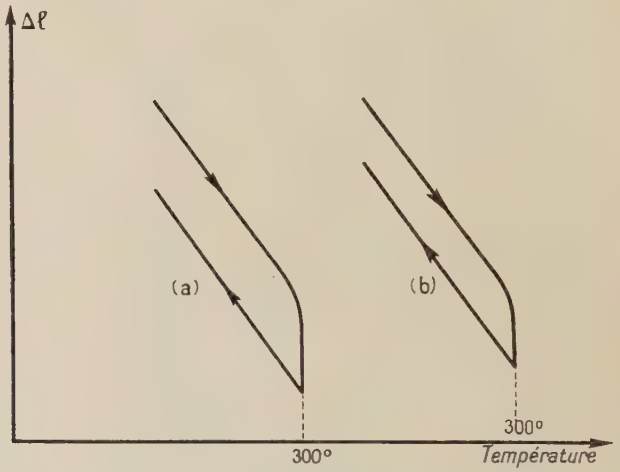


Fig. 25. — Expériences de *dilatométrie* effectuées *sur une éprouvette d'oxyde pseudo-cubique de composition* $PbO_{1,40}$.

a) Contraction lente (24 heures) au cours de l'oxydation à l'air à 300°.

b) Contraction dans les mêmes conditions, de l'éprouvette ayant décrit le cycle (*a*) et dont la composition avait été ramenée préalablement à $PbO_{1,40}$ par un bref chauffage de régénération à 450°. Cette contre-expérience montre bien que la contraction observée au cours de l'oxydation (*a*) n'était pas du frittage.

β) *Cette maille doit contenir un nombre entier Z de molécules*, Pb_xO_y. — Si ρ est la densité mesurée, M la masse moléculaire, N le nombre d'Avogadro, V le volume de la maille, le nombre de molécules Pb_xO_y, contenues dans la maille, est donné par :

$$Z = \frac{\rho . V . N}{M} .$$

Le tableau III présente les données et les résultats du calcul du nombre Z pour les compositions remarquables signalées au chapitre II.

TABLEAU III

Calcul du nombre Z de molécules Pb_xO_y contenues dans la maille de volume V (déterminé à partir des constantes cristallines).

Pb_xO_y	Pb_3O_4	Pb_5O_7	Pb_7O_{10}	Pb_2O_3	Pb_7O_{11}
Composition n	1,333	1,400	1,430	1,500	1,571
Volume $V_{Å}^3$	327,3	326,2	325,2	321,9	320,6
Densité (Mondange) . .		8,77			9,23
Densité (Katz)	8,50	8,69	8,78	8,98	9,18
Masse moléculaire Mg . .	685,6	1 148	1 610,4	462,4	1 626,4
Z (Katz)	2,44	1,487	1.068	3,765	1,090
Z (Mondange)		1,501			1,096

Il résulte de ce tableau, qu'aucune des compositions remarquables ne fournit de valeur entière pour le nombre Z, surtout, si l'on tient compte du fait que nos valeurs expérimentales, comme celle de la densité elle-même, sont de 2 o/o trop faibles. Les valeurs par défaut $Z = 1{,}068$ pour Pb_7O_{10}, et $Z = 1{,}090$ pour Pb_7O_{11}, sont évidemment à rejeter, parce que sensiblement supérieures à des nombres entiers. Elles ne satisfont, d'ailleurs, pas à la condition de simplicité de la formule (ci-dessus, 1re condition).

Aucune composition du domaine étudié ne se singularise donc comme celle d un véritable composé défini, pouvant servir de base à la formation des solutions solides. Ce composé hypothétique serait donc situé en dehors du domaine des solutions solides.

4° *Recherche du mécanisme de la variation de composition en phase unique.* — Connaissant le volume de la maille, il suffit de calculer la masse de matière qu'elle renferme, pour obtenir la densité. Cette masse dépend du mécanisme de la variation de composition à partir du composé fondamental. Puisque nous ne connaissons pas le

composé de base, nous ne pouvons pas calculer la densité absolue d'une solution solide, de composition déterminée, à partir de son volume moléculaire. Mais, moyennant une hypothèse sur le mécanisme de formation des solutions solides, nous pouvons calculer la variation de densité, entraînée par une variation donnée de la composition.

Pour raisonner sur un cas concret, prenons arbitrairement le composé Pb_2O_3, comme composé de base, et supposons, ce qui est erroné d'après le tableau III, que sa maille contienne 4 molécules Pb_2O_3. Sa densité serait alors :

$$\rho_{1,50} = \frac{462,4}{6,023 . 10^{23} . 321,9 \ 10^{-24}} = 9,532$$

très différente de la densité mesurée, 8,98.

Calculons la masse de la maille pour d'autres compositions, dans les deux hypothèses, déjà formulées par Hägg (11) au sujet de $Fe_2O_3\gamma$. Comme la densité est sensiblement proportionnelle à la composition, nous nous contenterons d'effectuer ce calcul pour une autre composition, $PbO_{1,40}$ par exemple.

Dans l'hypothèse de l'addition ou de la soustraction d'ions O^{--}, la masse moyenne contenue dans la maille de $PbO_{1,40}$ serait $M_{(1,40)} = 1\,835$ g.; dans l'hypothèse de l'addition ou de la soustraction d'ions Pb, cette masse serait $M_{(1,40)} = 1\,966$ g. Connaissant le volume de la maille $PbO_{1,40}$, nous calculons la densité et nous en déduisons sa variation avec la composition dans les deux hypothèses envisagées. La figure 23 montre que la droite, déterminée dans l'hypothèse de l'addition (insertion) et de la soustraction (lacunes) d'atomes d'oxygène, est très sensiblement parallèle à la droite expérimentale.

Nous concluons, que l'addition ou la soustraction d'ions, responsable des variations de composition, porte sur les ions oxygène et non pas sur les ions plomb (fig. 23).

b) *Nature chimique des solutions solides.* — Nous avons déjà signalé que, lorsqu'on attaque les solutions solides pseudo-cubiques par l'acide acétique bouillant, cet acide dissout les ions Pb^{++} et laisse un résidu, constitué par une nouvelle phase de composition $PbO_{1,87}$. Nous avons effectué une série de dosages du plomb divalent passé en solution par attaque de produits de teneur en oxygène croissante. Il résulte de ces analyses que l'élimination d'un ion oxygène de la solution solide entraîne la réduction d'un ion Pb^{+IV} à l'état d'ion Pb^{++}.

Les solutions solides étudiées s'apparentent étroitement au minium si l'on se place à un point de vue purement chimique. Ce sont des plombates, que l'on pourrait écrire, suivant la notation dualistique, $PbO_2, x.PbO$ avec $0,75 < x < 2$.

Conclusions de l'appendice II

Nous ne pouvons pas relier les solutions solides pseudo-cubiques ($1{,}33 < n < 1{,}57$) à un composé défini dont elles dériveraient, soit par addition, soit par soustraction d'atomes d'oxygène. Cependant, l'attaque à l'acide acétique montre que ces solutions solides doivent être considérées, au même titre que le minium, comme des plombates de plomb, que l'on peut représenter grossièrement par $PbO_2, xPbO$; x peut varier entre 0,75 et 2. Ce fait conduit à penser que les variations de teneur en oxygène sont accompagnées par des variations de l'état d'ionisation du plomb. Les phénomènes d'ordre que nous avons décelés ne peuvent donc porter que sur une partie des ions oxygène et sur l'arrangement des ions plomb divalents et tétravalents. Il est évident que les raies de surstructure seraient trop faibles pour être observables.

(Laboratoire du C. N. R. S. à Vitry (Seine), Professeur G. Chaudron).

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. V. Pamfilov et Ivancheva. — *J. Gem. Chem.* (U. R. S. S.), 1946, **16** 325-330.
(2) Leblanc et Eberius. — *Z. Physik. Chem.*, 1932, **160**, 129.
(3) Byström. — *Ark. Chem. Min. Geol.*, 1945, **20 A**, n° 11.
(4) G. Clark, Schieltz et Quirke. — *Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 2305.
(5) C. Holtermann et P. Laffitte. — *C. R. Ac. Sc.*, 1937, **204**, 1813.
C. Holtermann. — *Ann. Chimie*, 1940, **14**, 121.
(6) Baroni. — *Gazz. Chim. Italiana*, 1938, **68**, 387.
(7) Rencker (E.). — *Bull. Soc. Chim. France*, 1936, **3**, 981.
Rencker et Bassière. — *C. R. Ac. Sc.*, 1936, **202**, 765.
(8) G. L. Clark et J. Rowan. — *Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 1305.
(9) A. Ferrari. — *Rend. d. Acc. d. Lincei*, 1925, **2**, 186.
(10) M. Siramy. — Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris, 1949.
Th. Katz, M. Siramy et R. Faivre. — *C. R. Ac. Sc.*, 1948, **227**, 282.
(11) G. Hagg. — *Z. Phys. Chem.*, 1935, **29**, 95.
(12) Muller. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1938, **5**, 1162-1165.
(13) A. Guinier. — La radiocristallographie. Dunod, Paris, 1945.
Ann. de Phys. 1939, **12**, 161-237.
(14) P. Lacombe. — *Thèses Paris*, 1943.
(15) R. Faivre et G. Chaudron. — *XI^e Congrès Intern. Chim. Pure et Appl.* Londres, 1947, 212/1.
(16) R. Faivre. — *Métaux et corrosion*, février 1947, 258.
(17) A. J. Rose. — *Bull. Soc. Franç. Minér.*, 1948, **71**, 15-110.
(18) A. Nicol. — *C. R. Ac. Sc.*, 1948, **226**, 670.
(19) R. Faivre. — *C. R. Ac. Sc.*, 1948, **227**, 23, 1254;
Bull. Soc. Franç. Minér., 1949, sous presse (50 pages).
(20) W. Ph. Tyler. — Urbana, Illinois, 1938. *Thèses.*
(21) S. T. Gross. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 1107.
(22) Brindley. — *Colloque des réactions de l'état solide.* Paris, oct. 1948.
(23) Le Chatelier et Wologdine. — *C. R. Ac. Sc.*, 1908, **145**, 49.
(24) Th. Katz et R. Faivre. — *Colloque Intern. réactions état solide.* Paris, oct. 1948 et *Bull. Soc. Chim. France*, 1949.
(25) C. Duval. — *Analytica chimica Acta* (sous presse).

ÉTUDE D'UN GEL CHIMIQUEMENT INDIFFÉRENT

Par Anne-Marie BIGET

I. — INTRODUCTION

L'exposé qui suit décrit les propriétés d'un gel d'acétate de cellulose qui sont doubles : celles inhérentes à l'état gel, indépendantes de sa nature chimique, les autres dues aux propriétés chimiques de la matière sèche du gel. Les mesures antérieures ont été faites sur les gels de gélatine, polypeptide amphotère, ou de gélose, apparentée aux polysaccharides, où les fonctions chimiques ont masqué les propriétés dues à l'état gel. Le but du travail a été l'étude d'un gel qui, sans être tout à fait dépourvu de fonction chimique, possède des fonctions incapables d'entrer en jeu dans les conditions de l'expérience.

L'acétate de cellulose utilisé est celui du commerce (soluble dans l'acétone) avec une fonction ester saponifiable par les alcalis et hydrolysable par les acides, indifférent aux solutions, mêmes concentrées, de la plupart des sels ; son inertie chimique lui donne les propriétés requises pour être la matière sèche d'un gel (pratiquement indifférent).

Cet acétate est amené à l'état de gel en profitant de sa solubilité. Gilbert et Durant Gasselin (1) dans les solutions concentrées de certains sels minéraux (perchlorates), propriété déjà utilisée par Amat et Duclaux (2) pour la préparation de membranes ultra-filtres.

C'est avec ce gel d'acétate de cellulose qu'ont été faites toutes les expériences qui vont être décrites.

II. — LE GEL D'ACÉTATE DE CELLULOSE

A. — Action des perchlorates sur l'acétate de cellulose. — L'acétate utilisé est soluble dans l'acétone (54 o/o d'acide acétique). Herzog et Beck (3) ont montré que ce produit est également soluble dans un assez grand nombre de solutions salines concentrées, notamment celles dont les anions sont à une extrémité de la série lyotrope (iodures, thiocyanates). J'ai utilisé de préférence les per-

Ann. de Chim., 12e série, t. 5 (Janvier-Février 1950).

chlorates à cause de la grande solubilité de leurs sels permettant de faire une étude comparative des divers cations.

La grande solubilité des perchlorates de sodium, magnésium, cuivre, cadmium, cobalt, uranyle, calcium, zinc, manganèse, m'a permis d'étudier l'action solvante de ces sels sur l'acétate.

J'appellerai suivant l'habitude des biologistes « solution à 70 o/o de la saturation » le mélange de 70 volumes de solution saturée et 30 volumes d'eau, la température de saturation reste voisine de 20°.

Pour éviter la trop grande consommation de perchlorate, il est avantageux de connaître la teneur en eau de la solution au-dessous de laquelle on ne peut descendre.

Le perchlorate de sodium est sans action à toute concentration et à toute température : l'action dissolvante n'est donc pas due seulement à l'ion ClO_4^-.

Tous les autres perchlorates utilisés dissolvent à froid (16°) l'acétate de cellulose. Les limites inférieures de concentration sont :

	Densité	Indice
	—	—
Magnésium à 75 o/o de la saturation . .	1,34	
Cuivre à 95 » » . .	1,54	
Cadmium à 60 » » . .		1,376
Calcium à 90 » » . .		1,407
Zinc à 90 » » . .		1,393
Cobalt à 90 » » . .		1,391
Manganèse à 75 » »		

On peut ajouter 10 à 15 o/o d'eau en plus à 30°.

A 100°, le pouvoir solvant s'étend encore et les limites sont :

Magnésium. . .	65 o/o saturé	Calcium. . .	55 o/o saturé
Cuivre	70 » »	Zinc. . . .	60 » »
Cadmium . . .	40 » »	Cobalt . . .	70 » »

A cette température, l'acétate se dégrade partiellement avec diminution de viscosité.

Cette hydrolyse est particulièrement forte avec les perchlorates de cuivre et d'uranyle très acides.

Par contre, si la solution est bien neutre, la dégradation est pratiquement nulle : avec le perchlorate de magnésium la durée d'écoulement à 25° au travers d'un capillaire, immédiatement après dissolution était de 295 secondes et 297 secondes après 4 heures à 100°.

Cette résistance a déjà été notée par Dobry (4) mais il est prudent de ne pas dépasser 70°.

Les solutions faites à 100° en présence d'eau se gélifient par refroidissement et cela de façon indéfiniment réversible, le mélange se comportant comme un gel de gélatine. Les solutions faites sans eau semblent aussi se gélifier à froid, surtout aux fortes concentrations.

Des mesures sont en cours pour savoir s'il s'agit d'un gel ou d'une solution.

La limite de solubilité dépend fort peu de la proportion de l'acétate au solvant; pour les mesures qui précèdent, 5 g. d'acétate étaient mis en présence de 100 cm³ de solvant.

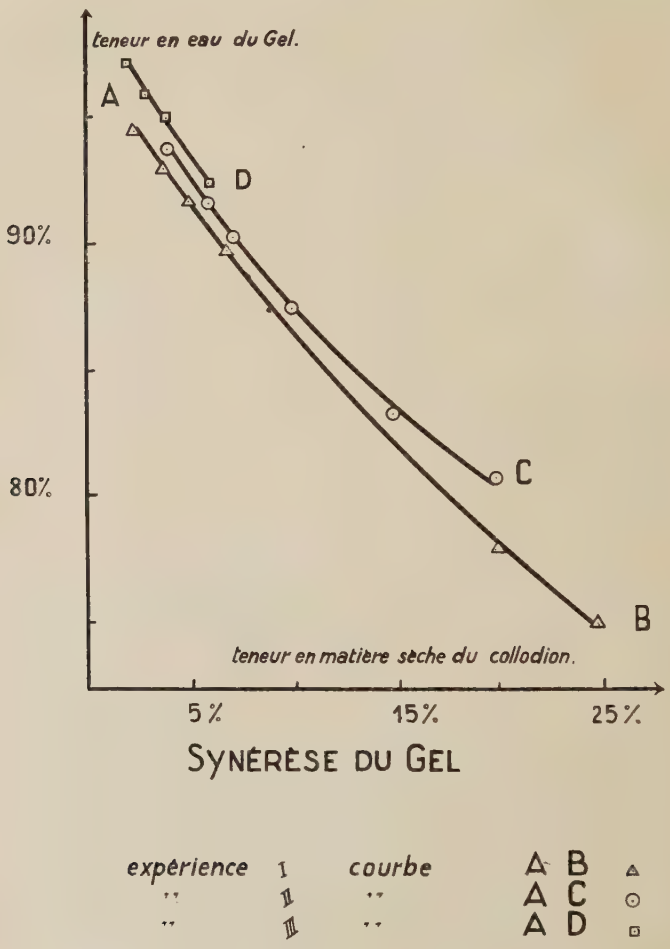


Fig. 1.

Il résulte qu'aucun des sels essayés n'est supérieur au sel de magnésium.

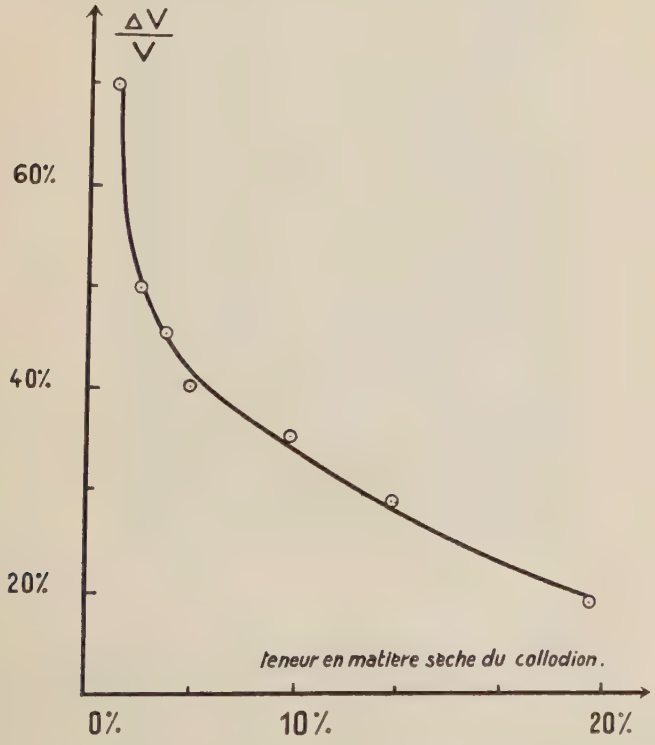
Collodion. — Bien que le véritable collodion soit une solution de nitrocellulose dans un mélange d'éther et d'alcool, j'appellerai pour

abréger « collodion » la solution d'acétate de cellulose dans le perchlorate de magnésium.

Le collodion d'acétate de cellulose se coagule immédiatement au contact de l'eau froide, coagulation qui gagne en profondeur à mesure que le perchlorate diffuse, les dernières traces de perchlorate étant éliminées par lavage prolongé.

La teneur en cendre de l'acétate, riche en fer, est de l'ordre de 0,1 à 0,2 o/o ; ce gel est comparable par sa pureté à la gélatine déminéralisée.

B. — Teneur du gel en matière sèche. — L'élément caractéristique d'un gel est sa teneur en matière sèche qui varie en changeant la concentration de l'acétate dans le collodion. Au-dessous de 1,5 o/o,



VARIATION RELATIVE DU VOLUME DU GEL

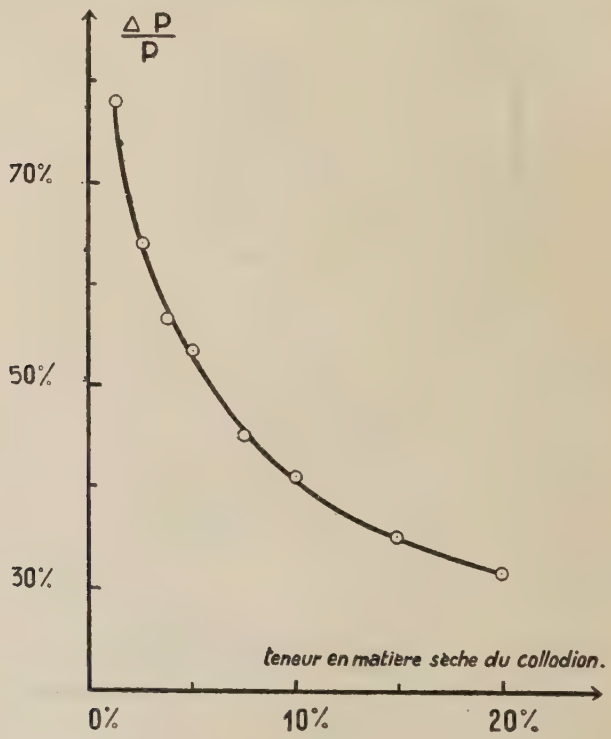
en fonction de la teneur en matière sèche.

Fig. 2.

le gel se forme mal ; au-dessus de 20 o/o, le collodion devient visqueux et difficile à rendre homogène.

Le gel ne contient pas la même proportion d'acétate que le collodion qui l'a formé. La figure 1 donne le rapport des deux concentrations pour trois collodions. On peut, par ce procédé, obtenir des gels contenant 3 à 25 o/o de matière sèche. L'examen de cette figure montre que le collodion diminue de volume en se gélifiant. Il se produit une synérèse d'autant plus forte que le collodion est plus dilué en acétate. La figure 2 donne la relation entre la perte de volume et la concentration du collodion. La figure 3, celle entre la perte en poids et la concentration du collodion.

Au moment où le collodion qui a une pression osmotique très



VARIATION RELATIVE DU POIDS DU GEL

en fonction de la teneur en matière sèche

Fig. 3.

forte vient au contact de l'eau, la solution intérieure encore fluide est séparée de l'eau par une membrane. Il est curieux que dans ces conditions aucune endosmose ne se manifeste, mais qu'il y ait contraction.

C. — Obtention de cylindre de gel. — Bien que la forme sphérique assure la plus grande régularité dans les expériences de diffu-

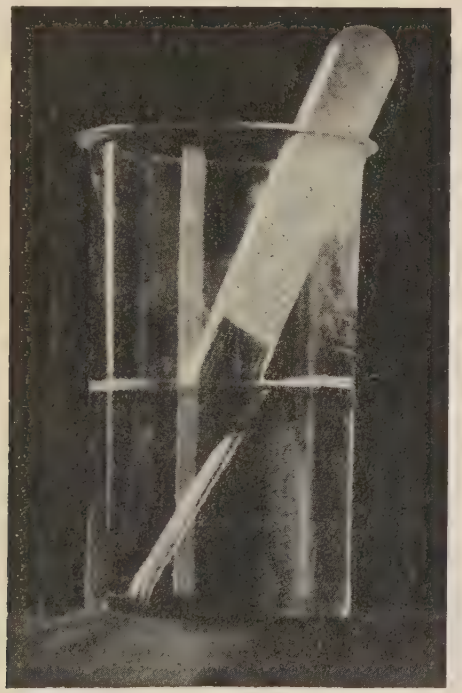


Fig. 4. — Obtention de cylindre de gel.

sion, en raison des difficultés expérimentales, je me suis contentée de cylindre à section circulaire dont la longueur soit grande par rapport au diamètre, l'effet perturbateur des arêtes devenant faible.

Pour obtenir les cylindres, on verse le collodion chaud (30° à 70° suivant la teneur en matière sèche) dans des tubes à essais ; dès qu'il est froid, on finit de remplir avec l'eau et on retourne sur un vase à précipiter (voir fig. 4). Le perchlorate s'élimine par diffusion et la coagulation gagne le fond du tube.

Pour des concentrations inférieures à 10 o/o on obtient des cylindres réguliers ; mais aux plus fortes concentrations, les forces élasti-

ques mises en jeu dans la transformation sont plus grandes. On observe alors sur la périphérie des cylindres de petites crevasses qui les rendent inutilisables. Cet accident ne s'est plus produit en laissant dialyser très lentement.

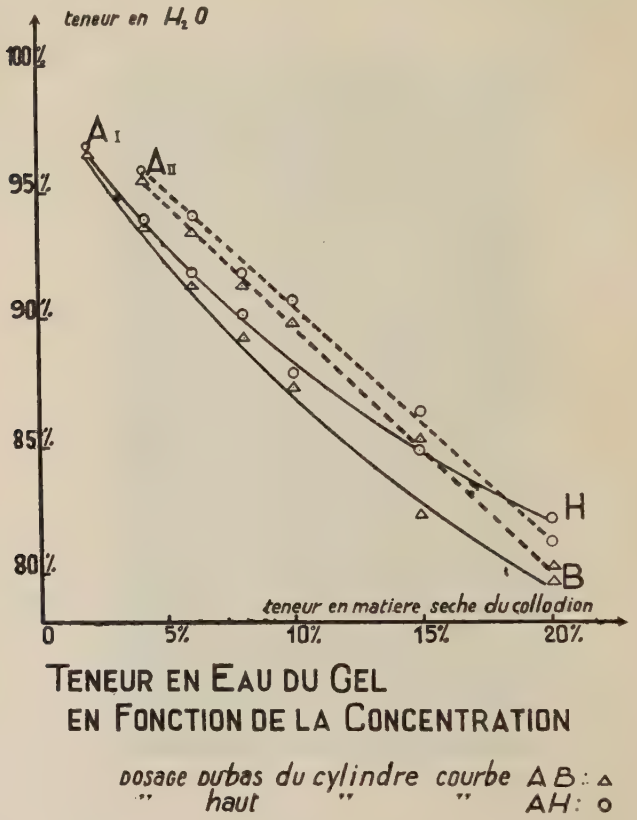


Fig. 5.

Les conditions de coagulation sont très différentes à la surface (coagulation instantanée) et au fond du tube à essais (coagulation lente). J'ai dosé à cet effet la matière sèche en évaporant à l'étuve jusqu'à 120° deux tranches découpées aux deux bouts du cylindre dont la concentration varie de 2 à 20 o/o (fig. 5). La coagulation lente donne toujours une synérèse plus forte, mais la différence dans la teneur en matière sèche reste faible. Les cylindres ainsi obtenus, débités en morceaux de 3 cm. environ, peuvent être regardés comme

suffisamment homogènes au moins en ce qui concerne leurs propriétés diffusantes.

D. — Stabilité des gels. — Les gels d'acétate présentent, du moins à la température ordinaire, une stabilité remarquable et inespérée, stabilité qui devait être assurée pour que les expériences de diffusion par exemple soient possibles.

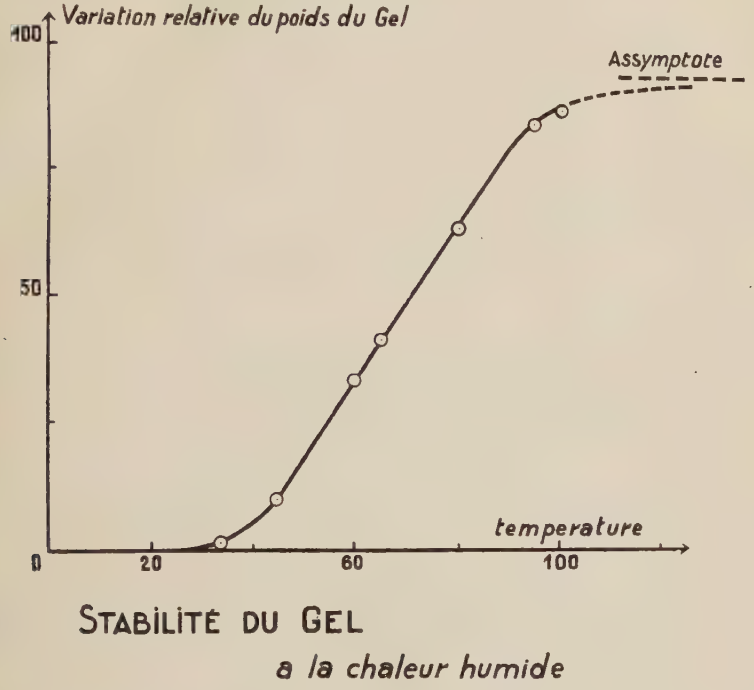


Fig. 6.

a) *Résistance du gel à la chaleur.* — La température du laboratoire a varié de 10° à 30°. J'ai toutefois cherché l'action de températures plus élevées en maintenant pendant un temps déterminé des morceaux de gel dans l'eau à des températures croissantes jusqu'à 100°. La courbe (fig. 6) donne les résultats obtenus avec un gel à 8 o/o de matière sèche.

Pratiquement nulle à 25°, au bout d'une heure la perte en poids commence à être sensible (10 o/o) à 30°; à 100°, la déshydratation est très avancée, le gel perdant 85 o/o de son poids contient moins d'eau que d'acétate. Cette déshydratation au-dessus de 40° dépend

peu de la durée de chauffage. A 60° perte en poids de 37 o/o au bout d'une heure et seulement 41,5 o/o après 6 heures. A 65° perte en poids de 38,7 o/o au bout de 3 heures et 39,4 o/o au bout de 5 heures.

Il était naturel de penser que la chaleur ne faisait qu'accélérer un phénomène normal de synérèse; au contraire, il semble s'établir à chaque température un état d'équilibre difficile à comprendre puisque l'acétate de cellulose est à toute température insensible à l'action de l'eau et, puisque d'autre part, le gel, contracté à chaud, ne reprend pas son volume à froid comme il devrait le faire en cas d'équilibre vrai. Ce curieux phénomène fait l'objet d'un travail en cours.

b) *Résistance du gel aux solutions étendues.* — Un morceau de gel à 3 o/o pesant 3 83 g. soumis successivement à l'action de solutions étendues ($d = 1{,}043$) de bromure de potassium, de sulfate de cuivre, d'acide oxalique, avec un lavage complet chaque fois, pesait à la fin 3,81 g.

Le gel égoutté sur papier-filtre est pesé en flacon bouché mais on ne peut garantir que la quantité d'eau adhérente est toujours la même à 0,01 g. près.

Un autre morceau de gel à 4 o/o pesant 6,20 g. pesait après passage dans 15 substances différentes voisines de la neutralité 6,17 g. en notant cependant que son poids avait varié au cours de l'expérience qui a duré 4 mois entre 6,31 et 6,17 g.

On est donc en droit de dire que deux expériences successives sont parfaitement comparables mais cette invariabilité du poids ne se conserve pas si la réaction de la solution diffère beaucoup de la neutralité d'où la nécessité d'étudier la résistance du gel pour des variations étendues du *p*H.

c) *Résistance à la réaction acide ou alcaline.* — Nous avions déjà signalé l'action hydrolysante des acides sur l'acétate de cellulose; cette attaque, négligeable tant que la valeur du *p*H est supérieure à 0, devient rapide aux *p*H supérieurs.

Le temps après lequel la perte de poids est 1 o/o à la température de 20° est :

48 heures	dans	dans une solution	N	de ClH
4 »		»	2N	»
1/2 heure		»	3N	»

la stabilité est moindre en *p*H alcalin (ne dépassant pas *p*H 10).

En résumé, la zone d'utilisation du gel pendant un temps illimité est : $0 \leqq p\text{H} \leqq 9$

pendant 1/2 heure : $3 \leqq p\text{H} \leqq 10$.

d) *Résistance du gel à quelques produits organiques.* — En examinant l'action sur le gel de diverses substances organiques, j'ai

observé que le tannin et la résorcine avaient une influence particulièrement forte. Ne pouvant étendre indéfiniment l'étude des fonctions chimiques, je me suis bornée principalement à celles qui étaient connues comme actives vis-à-vis de l'acétate à l'état solide.

1) *Acide lactique.* — Il est pratiquement sans action à l'état dilué mais dans l'acide à 30 o/o, le gel perd 10 o/o de son poids en 4 jours et se dissout en 6 mois.

2) *Acide monochloracétique.* — Solution de densité 1,036, 11 o/o de perte de poids en 2 jours. Le gel se contracte, devient friable et perd 1/3 de son poids par attaque chimique.

3) *Alcool éthylique.* — Diminution de volume de 30 o/o dans l'alcool pur.

4) *Résorcine.* — Solution de densité 1,036. Déshydratation très énergique, perte de 92 o/o en poids en 24 heures ; chiffre minimum car une partie de la résorcine est fixée.

5) *Hydroquinone.* — Solution de densité 1,013, action comparable à celle de la résorcine, mais moins brutale.

6) *Pyrogallol.* — Densité 1,026, perte en poids de 57 o/o en 6 mois due à une action déshydratante paraissant aboutir à un équilibre avec fixation de quelques milligrammes de pyrogallol par tannage.

7) *Phénol.* — Action déshydratante (11 o/o en 4 jours, 39 o/o en 6 mois).

8) *Hydrate de chloral.* — Déshydratation lente se poursuivant au delà de 6 mois (perte 30 o/o).

9) *Eugénol.* — Plastifiant de l'acétate de cellulose, ce corps est insoluble dans l'eau. J'ai dû le faire agir en solution dans l'acétate d'amyle, dans un gel imprégné d'acétate d'amyle. Aucune action sensible.

10) *Acétamide.* — C'est aussi un plastifiant de l'acétate. En solution aqueuse de densité 1,010 elle a une action déshydratante très faible. Le gel devient dur sans fixer une quantité sensible d'acétamide.

Bien que peu nombreux, ces faits permettent une conclusion nette. On aurait pu penser que les solvants ou plastifiants de l'acétate de cellulose se fixeraient sur la substance solide du gel. Au contraire, la fixation a toujours été insignifiante (sauf pour le tannin). C'est la déshydratation qui est la règle. Il semble que la meilleure interprétation de ce fait est la synérèse qui serait favorisée. On serait tenté de dire que les éléments du gel sont rendus plus mobiles par la présence du corps actif.

III. — DIFFUSION DANS LES GELS

Un intérêt particulier s'attachait à l'étude de la diffusion dans les gels déjà étudiés avec la gélatine et l'agar. La matière sèche du gel est pratiquement sans influence sur les petites molécules ; elle retarde la diffusion des grosses molécules et supprime celle des macromolécules. Si cette action se produit toujours et se montre régulière, une mesure de coefficient de diffusion dans un gel pourra en même temps servir de détermination du poids moléculaire.

L'acétate de cellulose est en tous cas, pour des mesures de ce genre, très supérieur à la gélose et à la gélatine en raison de son indifférence chimique. Il n'entre pas en réaction avec les solutions étudiées et le gel qu'il forme a une structure indépendante de la nature de ces solutions, dans des limites très larges.

Le premier problème à résoudre était d'étendre au gel d'acétate de cellulose les résultats obtenus avec la gélatine. Nous nous sommes bornés à des expériences comparatives.

Les questions étudiées sont les suivantes :

1° Influence de la concentration du gel en matière solide sur la diffusion d'un même sel?

2° Influence, pour un gel donné, de la concentration d'un sel sur son coefficient de diffusion ?

3° Rapportés à des conditions semblabes, les coefficients de diffusion dans le gel sont-ils proportionnels aux coefficients de diffusion dans l'eau pure ?

4° Les coefficients de diffusion dans le gel d'une substance sont-ils caractéristiques de cette substance ou dépendent-ils en plus de la réaction acide ou alcaline du milieu ?

A. — Principe de la méthode. — Un cylindre de gel, imbibé d'eau dure et lesté au besoin de platine, est suspendu au sein de la solution par un fil de platine. Son poids apparent est mesuré à chaque moment par une balance de torsion (fig. 7).

Il est plongé au fond de la solution et abandonne l'eau qui remonte à la surface : la variation du titre au voisinage du gel est insignifiante, la poussée sur le gel est donc constante. En traçant la courbe du poids apparent du gel en fonction du temps, on peut suivre la marche de la diffusion. Il y a une perturbation à l'origine, mais on détermine par le calcul le poids apparent au temps $t = 0$ en connaissant la densité de la solution et le volume du gel, volume obtenu par différence entre son poids dans l'air et son poids dans l'eau.

La sensibilité des balances à ressort employées est 1/2 mg. Les

cylindres de gel étant suspendus par un fil de platine de 1/10 de millimètre environ, l'attraction capillaire est à peu près 2 mg. et ses variations sont négligeables. La couche de liquide ascendante (dans le cas du gel gonflé d'eau plongeant dans une solution saline) a un mouvement lent si les solutions sont de densité voisine. Le gradient de vitesse au contact du gel étant au plus de l'ordre du centimètre

Fig. 7. — Balance de torsion.

par seconde, d'autre part le cylindre ayant 14 mm. de diamètre et 50 mm. de longueur, sa surface est d'environ 20 cm^2 et la force d'entraînement de l'ordre de 1/2 mg., puisque le coefficient de viscosité de l'eau est 0,01 à la température ordinaire.

En résumé, la méthode comparative employée ne comporte pas de causes d'erreur plus graves que celles des autres méthodes. Cette méthode comparative a l'avantage d'une grande rapidité puisque l'équilibre est réalisé en 12 heures avec les substances salines, cette rapidité provenant de ce que le rapport de la surface diffusante au volume est très grand.

B. — Marche de la diffusion. — La figure 8 représente la variation du poids apparent en fonction du temps pour un morceau de gel de 6 cm. de longueur et 14 mm. de diamètre. La courbe régulière admet une asymptote horizontale. Le poids apparent est dans une solution de KBr à 22°.

A l'origine	2 mg.
Après 1 heure	204 »
» 2 »	254 »
» 3 »	277 »
» 12 »	293 »
» 24 »	293 »

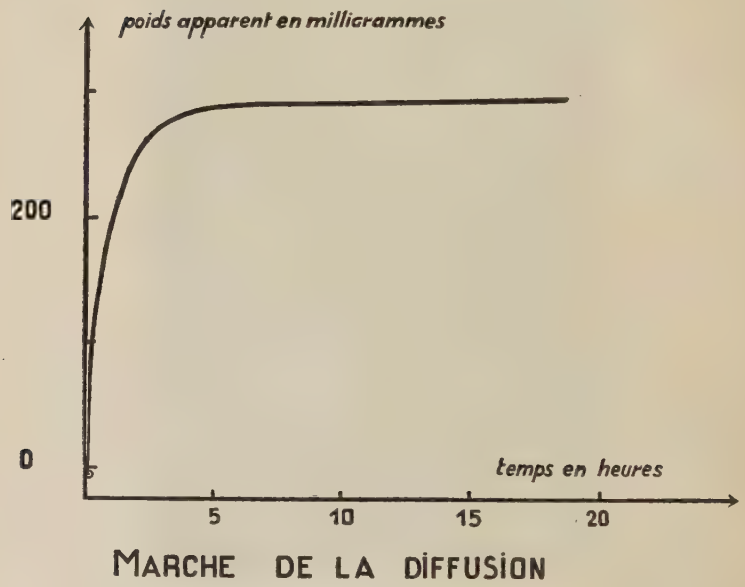


Fig. 8.

L'équilibre final est très bien déterminé. Dans une autre expérience sur le nitrate de sodium, le poids apparent s'est maintenu à 1 mg. près pendant 5 jours.

On peut déterminer, à moins d'une demi-minute, le temps mis par le gel à atteindre la moitié de l'équilibre; les chiffres de l'expérience précédente donnent (fig. 9) :

Après 20 minutes	128 mg.
» 25 »	141 »
» 30 »	156 »
» 35 »	166 »

la variation totale étant de 295 mg., la moitié est 147,5, le graphique donne 27 minutes.

L'inverse de ce nombre est en rapport direct avec le coefficient de diffusion et peut être pris comme mesure de la vitesse de diffusion. Ceci exige que toutes les mesures soient faites sur le même morceau de gel ou sur des cylindres de même dimension. Pour pouvoir comparer les mesures faites sur des cylindres de dimensions différentes, il faudrait établir la théorie mathématique du phénomène, ce qui a été fait dans le cas d'un cylindre indéfini, mais elle serait

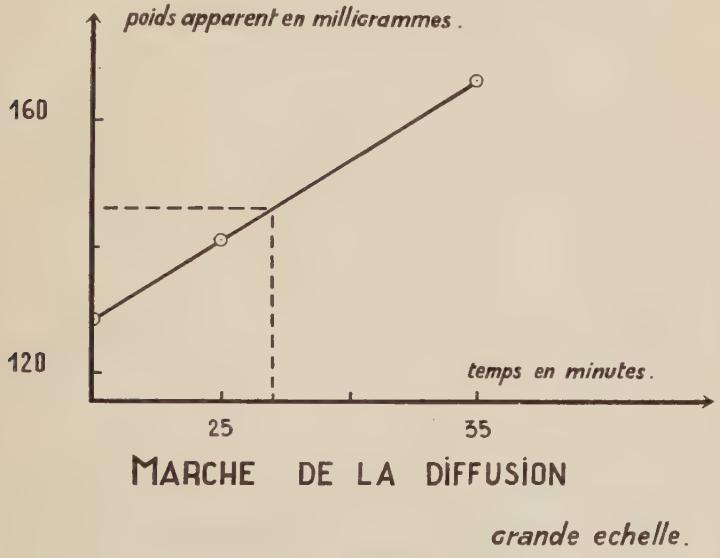


Fig. 9.

inabordable pour un cylindre limité à une petite longueur par rapport à son diamètre.

Pour la presque totalité des substances que j'ai étudiées, la durée de transformation moitié était de l'ordre de l'heure et l'équilibre final était atteint en moins de 5 heures ; ensuite, les variations très faibles ne nécessitent plus la présence de l'opérateur et au besoin le point final pourrait être calculé.

La courbe donnant la variation dans le temps du poids apparent à asymptote horizontale n'est pas (fig. 10) une véritable exponentielle.

Reproduction des mesures. — Bien que certaines expériences présentent des irrégularités (dues surtout aux variations brusques de température, observées en laboratoire) en général les mesures faites dans les mêmes conditions sont bien reproductibles.

La figure 11 est relative à deux expériences faites successivement dans les mêmes conditions. Le poids apparent a été suivi dans une solution de BrK de densité 1,042 à 13°. Entre ces deux expériences le gel a été soigneusement lavé à l'eau bouillie (dégazéifiée). Les

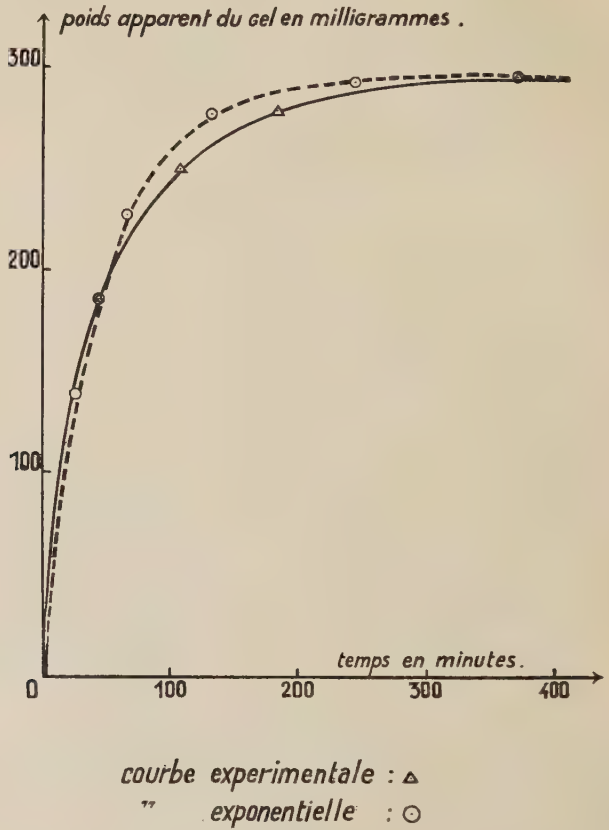


Fig. 10.

deux courbes coïncident remarquablement donnant le même nombre (32 minutes) pour la durée moitié.

La figure 12 est relative à deux expériences identiques séparées par un intervalle d'un mois pendant lequel le gel a servi à des expériences sur 7 corps différents (lactose, ClNa, urée, glycérine, amidon, ClNa, Cl_3Cr).

La deuxième courbe, plus aplatie au départ, vient rejoindre l'autre

après 20 minutes, puis elles coïncident. Les chiffres donnant la durée moitié ne sont plus aussi concordants (32 et 35 minutes), mais dans ce cas la variation de température a été notable (3° à 4°).

Ces inconvénients ne se sont plus produits lorsque j'ai pu disposer d'une chambre à température constante réglée à 20° (à 1° près).

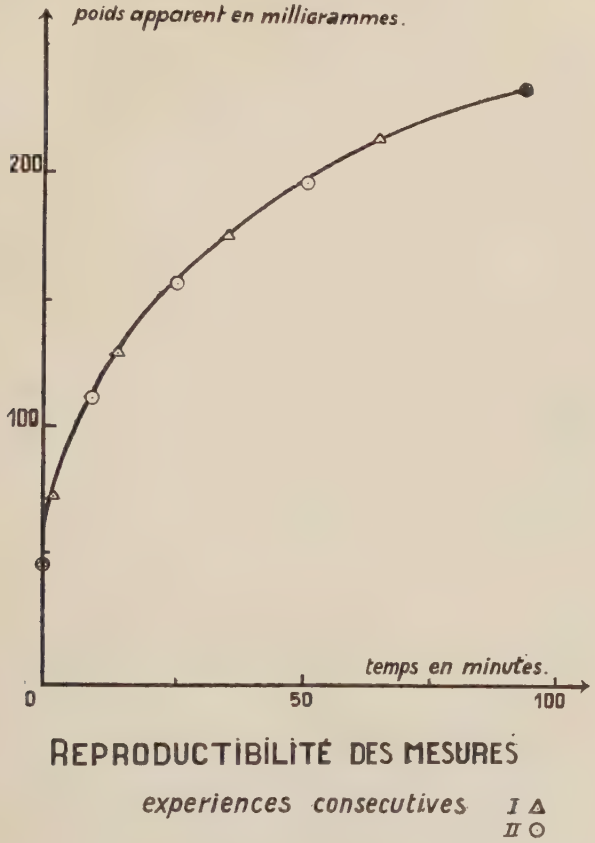


Fig. 11.

C. — Réversibilité de la diffusion. — Les balances à ressort ne permettant pas de faire varier la concentration de la solution, les limites pratiques de la densité des solutions sont 1,02 et 1,05. Au-dessous on perd en sensibilité, au-dessus les variations de poids sont trop considérables, la charge maxima des balances étant de 0,5 g.

Après une première expérience faite en immergeant le gel imbibé

d'eau dans la solution salée, on fait l'opération inverse consistant à plonger le même morceau de gel, convenablement imbibé de la même solution, dans l'eau pure. Si le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration, on doit obtenir exactement la même

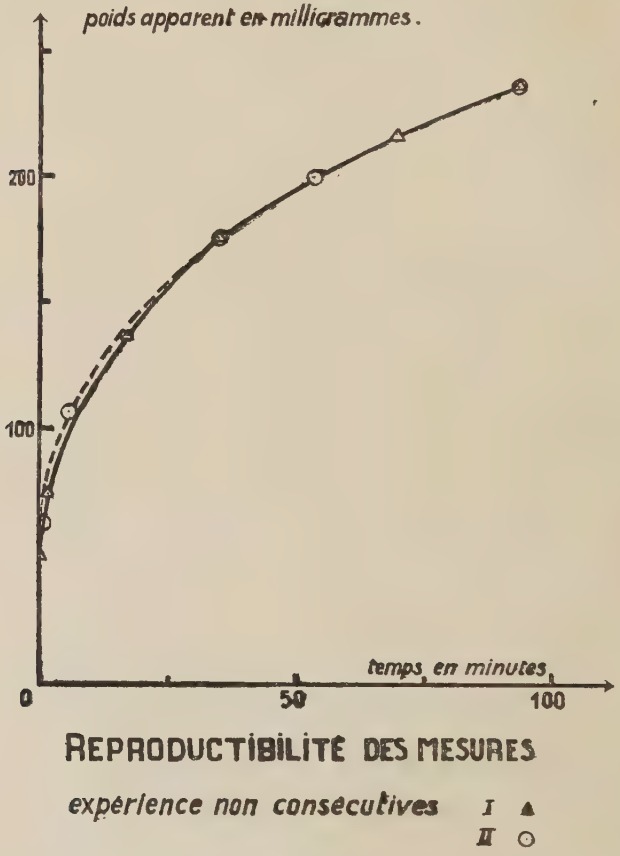


Fig. 12.

courbe de poids apparent, simplement renversée, en particulier, le temps nécessaire pour la demi-transformation doit être le même.

L'expérience montre qu'il n'est pas le même, bien que la différence ne soit pas grande.

Le tableau ci-après est relatif à quelques mesures prises parmi beaucoup d'autres.

Corps employé	Concentration du gel en acétate	Température	Temps de demi-transformation en minutes :		Différence
			Solution saline	H_2O	
KBr	7 o/o	19°	19,5	18,8	— 1
KBr	6 »	19	23,5	19	— 4,5
$CuSo_4$.	3 »	17,5	56	50	— 6
Tartrate K	4 »	17,5	45	41	— 4
SO_4Na_2 *p*H : 7,4 . .	7 »	18	55	50	— 5
SO_4Na_2 *p*H : 3,6 . .	7 »	18	82	75	— 7
NaCl	8 »	20	51	47	— 4
NaCl	14 »	18	56	56	0
NaCl	2 »	18	41	34	— 7
Amidon soluble . .	4 »	9	327	278	— 49
Dextrine	4 »	15	210	193	— 17

D. — Diffusion inverse. — La diffusion inverse (gel salin dans l'eau) est en général plus rapide que la diffusion directe (gel aqueux dans liquide salin), la différence étant en moyenne de 10 o/o, bien supérieure aux erreurs possibles de mesures.

J'ai mentionné plus haut que si la diffusion était indépendante de la concentration, les deux courbes de diffusion directe et inverse devraient être symétriques. En juxtaposant l'une avec l'inverse de l'autre, on pourra avoir, en cas de discordance, la partie de la courbe qui en est la plus modifiée.

Sur la figure 13, relative à un gel contenant 2,5 o/o d'acétate, dans une solution de ClNa de densité 1,043 à 18°, il semble que la discordance porte surtout sur la période initiale, ensuite les deux courbes gardent la même allure.

A conditions expérimentales égales, le sel sort plus vite du gel qu'il n'y entre. La différence entre les deux cas est que dans la diffusion directe (gel aqueux dans la solution) c'est à la périphérie du gel que la concentration est grande, de telle sorte que l'on observe surtout la diffusion en solution concentrée ; tandis que dans la diffusion inverse, la partie concentrée ne forme qu'un noyau au centre du gel, la marche du phénomène étant réglée surtout par la diffusion dans la solution diluée qui occupe la plus grande partie du gel.

E. — Influence de la proportion de matière sèche dans le gel. — Un caractère curieux de la diffusion dans les gels est que la vitesse de diffusion d'un sel, ou d'une petite molécule, ne semble pas fortement ralentie par la matière sèche du gel. Une anomalie du même genre se présente pour la conductibilité électrique du gel qui est la

même que celle d'un liquide de même teneur en électrolyte. Il semblerait cependant que la substance solide du gel doive, même en petite quantité, opposer une résistance notable tant à la diffusion qu'au passage du courant, puisqu'elle crée dans la masse des

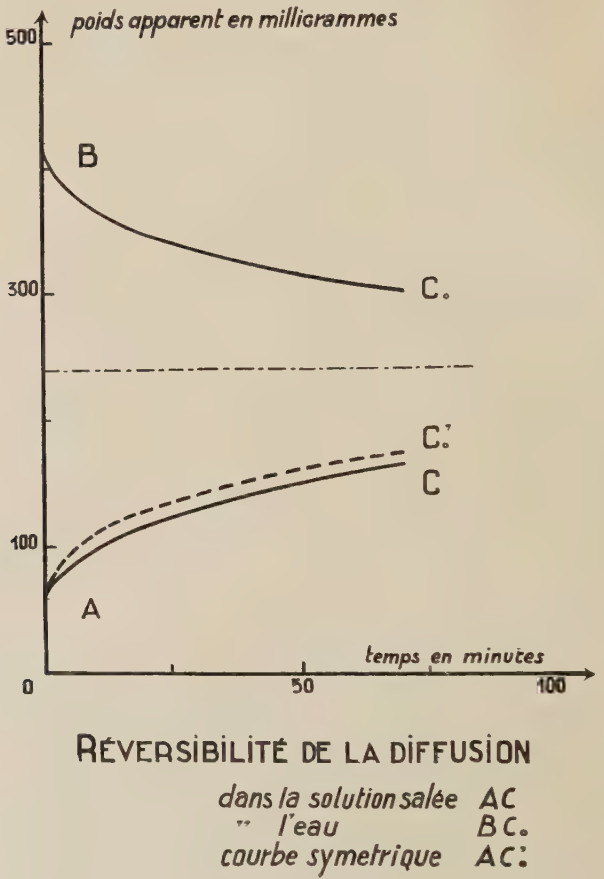


Fig. 13.

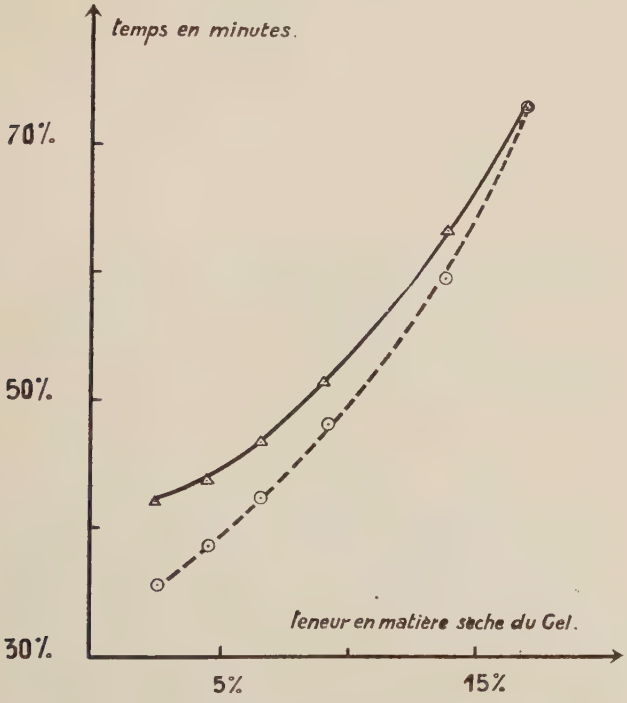
obstacles infranchissables même sous une épaisseur très faible.

La méthode utilisée permet de comparer la diffusion dans les cylindres de gel de même dimension contenant des quantités variables de matières solides.

Les mesures ont été faites avec des cylindres de gel de même diamètre ($d = 15{,}5 \pm 0{,}05$ mm.).

Pour une solution de NaCl les résultats sont les suivants :

Matière sèche	Temps de demi-transformation	
	Gel aqueux dans solution	Gel salin dans H_2O
2,5 o/o	43 minutes	36,5 minutes
4,5 »	43,5 »	38 »
6,6 »	46,5 »	42 »
9,1 »	51 »	48 »
14 »	63 »	59 »
17,2 »	72,5 »	73 »



VITESSE DE LA DIFFUSION

en fonction de la teneur en matière sèche

Fig. 14

Pour obtenir ces nombres comparables entre eux, une petite correction de température a été faite en tenant compte que la vitesse de diffusion est inversement proportionnelle à la viscosité.

La figure 14 montre qu'à mesure que le gel est plus concentré, la vitesse diminue, ce résultat pouvant être prévu qualitativement puisque pour un gel à 100 o/o, ne contenant plus d'eau, la diffusion ne se produit plus.

On pourrait penser que la différence des vitesses de diffusion, pour les divers gels, est due au fait que, le gel étant de moins en moins riche en eau, la surface réellement disponible pour la diffusion diminue aussi. Mais ici cette explication ne peut être admise puisque nous évaluons les vitesses de diffusion non par les quantités absolues de substance diffusée, mais par le temps après lequel la diffusion est à moitié faite, temps ne dépendant que de la dimension géométrique du morceau de gel et non de sa teneur en eau. Il faut donc invoquer un autre phénomène d'importance croissante à mesure que le gel se concentre. Deux explications sont plausibles : la première consiste à admettre la présence d'une quantité croissante d'eau liée ; la seconde à admettre un ralentissement mécanique de la diffusion dans les pores très fins, mais la simple mesure de la vitesse de diffusion ne permet pas de choisir entre ces deux théories qui aboutissent au même point expérimental.

F. — Influence de la réaction du liquide sur la vitesse de diffusion. — Des expériences antérieures faites par N. Choucroun (5) sur un des gels de gélatine et par Krynakowski (6) par diffusion de $CaCl_2$ au travers d'une membrane de collodion, il résulte que la diffusion d'un électrolyte peut être influencée par la réaction du milieu. N. Chouchroun attribue le phénomène à une inégale vitesse des ions positifs et négatifs.

J'ai voulu savoir si la diffusion d'un sel neutre (sulfate de sodium) dans un gel d'acétate de cellulose dépend des *p*H de la solution; *p*H que j'ai fait varier par addition de quantités convenables d'acide chlorhydrique ou de soude. Après m'être assurée que le gel ne subissait aucune transformation irréversible (il résiste comme nous l'avons vu aux *p*H compris entre 0 et 9) après passage dans des solutions à *p*H 7,4-2,0 puis retour à 7,4, le temps de demi-diffusion initial et final étant 55,5 et 56 minutes, et le poids du gel gonflé d'eau 2,818 g. et 2,809 g. J'ai effectué deux séries de mesures, T étant le temps en minutes après lequel la diffusion est à moitié achevée :

Première série (2,8 g. de gel).

*p*H.	7,4	3,6	2	7,4	0	2	3,6	8	9
T	55,5	52	52	56	36	52	53	54	55

Deuxième série (4,6 g. de gel).

*p*H . .	7,4	0	2	3,6	8	9	7,4
T. . ..	84	49	70	79	82	75	80

Ces nombres portés sur un graphique (fig. 15) dessinent un minimum aplati aux *p*H 5-6.

On ne constate aucun accident de la courbe autour de la neutralité, par contre la vitesse de diffusion augmente pour les solutions

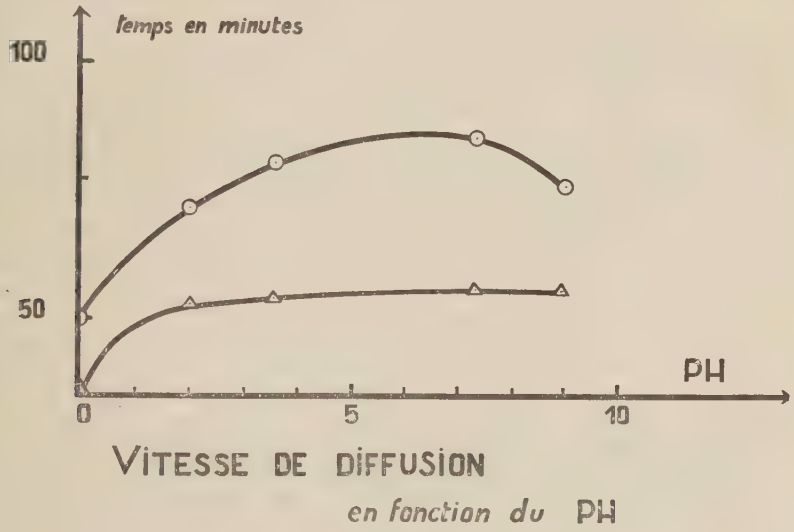


Fig. 15.

nettement acides ou alcalines, car à la diffusion du sulfate de sodium s'ajoute celle de l'acide ou de l'alcali qui diffusent plus rapidement que le sel neutre.

Les durées de demi-diffusion sont pour des solutions prises à des concentrations comparables :

— Acide chlorhydrique M/1 *p*H 0 . . .	13,5 et 22,5 minutes
— SO_4Na_2 neutre M/1 *p*H 7,4	56,5 » 82 »
— Soude M/1 *p*H 11.	50,5

Il est donc confirmé que, en solution très alcaline et surtout acide, on observe une augmentation de la vitesse de diffusion globale. Naturellement cette explication est purement qualitative, la théorie de la diffusion des mélanges d'électrolytes étant très délicate et difficile.

En conclusion, nous pouvons admettre que dans une zone assez large autour du point de neutralité, le *p*H est sans influence sur la diffusion, et par suite, les mesures faites sur les divers sels sont comparables. Ce serait un nouvel avantage du gel d'acétate de cellulose.

G. — Diffusion de très grosses molécules. — La diffusion des molécules dans les gels est d'autant plus lente qu'elles sont plus grosses, et devient insignifiante pour les molécules colloïdales.

Dans le cas d'une molécule relativement grosse (0,1 mm. de diamètre), *ferrocyanure de cuivre*, la pénétration dans le gel est nulle. Pour une molécule plus petite, cas du *rouge Congo* qui traverse les ultrafiltres à pores moyens, la diffusion est très lente. J'ai, de ce fait, dû changer de méthode. Un disque de gel de 1 cm. d'épaisseur est immergé dans la solution, de temps en temps je prélève un cylindre et suis au microscope la pénétration des molécules à l'intérieur du gel, les pointés pouvant être faits à quelques centièmes de millimètre près. Les résultats varient beaucoup avec la teneur en matière sèche du gel. Pour un gel à 6,2 o/o, les profondeurs atteintes sont :

Après	1	jour . . .	0,5	mm.
»	5	» . . .	1,4	»
»	9	» . . .	3,6	»
»	14	» . . .	5,5	»
»	19	» . . .	7,7	»

La vitesse paraît sensiblement uniforme, l'acétate se trouve teint très fortement et cela de manière irréversible.

Un autre gel à 15 o/o a donné des chiffres au moins 20 fois plus lents :

Après	5	jours . . .	0,35	mm.
»	8	» . . .	0,42	»
»	16	» . . .	0,45	»
»	41	» . . .	0,66	»
»	60	» . . .	0,87	»

Ici la vitesse allant en décroissant est de 1 500 fois plus faible que celle d'une petite molécule.

L'influence de la concentration du gel est telle que la diffusion du rouge Congo permet de reconnaître des différences entre la coagulation lente et la coagulation rapide, dans l'obtention des cylindres et des plaques de gel. Alors qu'une analyse portant sur la matière sèche du gel donne des différences de l'ordre de 2 à 3 o/o sur la teneur en matière sèche, on observe ici des vitesses de diffusion variant du simple au double. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre : ultra-filtration.

IV – DÉTERMINATION DU POINT ISOÉLECTRIQUE DU GEL

Nous avons vu antérieurement que la courbe de passage gel solution ne semblait pas jouer un rôle actif dans la diffusion des petites molécules à l'intérieur du gel d'acétate de cellulose. La couche double peut être mise en évidence par électroosmose. Le point isoélectrique est le *p*H pour lequel la couche double s'annule et le mouvement électroosmotique cesse. J'ai constaté que, quel que soit le *p*H entre 0 et 9,5, le mouvement du liquide est toujours dans le même sens et passe seulement par un minimum vers *p*H 6-6,5. Si le point isoélectrique existe, il est extérieur à cette zone de *p*H, et il n'est plus possible de le déceler puisque alors le gel d'acétate est attaqué.

Ce résultat est inattendu : pour la cellulose, d'après Gavoret (7), il est voisin de 2,6 ; la combinaison de la cellulose avec un acide faible comme l'acide acétique aurait dû le déplacer seulement vers les *p*H plus faibles.

Il serait intéressant de savoir si d'autres gels neutres ont la même propriété.

V. — ÉQUILIBRE DANS LES GELS

Le gel est caractérisé par une grande surface de contact entre la matière solide et le liquide d'imbibition. D'après une relation de Gibbs, on peut s'attendre à une modification de la composition du liquide à cet interface. D'autre part, l'existence probable d'une eau liée que l'on rencontre, en proportion variable, dans tous les gels, exige aussi une différence de composition entre les solutions intérieures et extérieures au gel.

Pour essayer de mettre ces différences en vue dans le gel d'acétate de cellulose, j'ai employé deux méthodes : l'une chimique, l'autre pondérale.

A. — Méthode chimique. — Un morceau de gel, resté assez longtemps dans une solution saline pour que l'équilibre soit atteint, est pesé, ce qui donne la somme du poids de l'eau, de l'acétate et du sel. Le sel, éliminé par diffusion, est dosé ; puis le gel aqueux est desséché à poids constant, donnant le poids d'acétate ; l'eau est connue par différence. On a ainsi la concentration du sel à l'intérieur du gel.

J'ai rapidement constaté que les mesures faites par cette méthode n'étaient pas suffisamment reproductibles. Des expériences poursui-

vies sur une solution de ClNa ont donné comme rapport des concentrations interne et externe :

1,000 1,020 1,0385 1,0365

la moyenne étant 1,0238 et l'erreur moyenne de 1,4 o/o, supérieure dans bien des cas au phénomène à déceler. J'ai dû abandonner cette méthode au profit de la méthode pondérale.

B. — Méthode pondérale directe. — Elle est fondée sur le principe de la balance hydrostatique. La différence des poids apparents observée (0,01 g.) dans l'eau pure et dans la solution saline doit correspondre à la différence de poussée de l'eau et de la solution sur la substance solide du gel. Connaissant le poids de matière sèche du gel : 0,3065 g., sa densité $d = 1,37$ (valeur déterminée plus loin) on en déduit son volume : 0,224 cm^3. D'autre part, la différence de densité entre la solution saline et l'eau étant 0,042, on obtient pour la différence de poids apparent calculée : 0,0091 g. La différence entre l'expérience et le calcul (0,001 g.) est de même grandeur que l'erreur possible, la balance n'étant sensible qu'au demi-milligramme. Si donc il y a une modification de concentration à l'intérieur du gel, elle est très petite : le gel contenant 0,3 g. de sel, une différence de 1 mg. correspond à une variation de concentration de 1/300.

La méthode pondérale, outre qu'elle écarte toute erreur systématique puisque nous ne nous servons que de chiffres indiquant la différence entre deux mesures faites dans des conditions identiques, donne une précision due au fait que le calcul ne porte que sur la matière sèche du gel. En opérant par différence il n'est pas nécessaire que la densité de la solution ou de la matière sèche du gel soit connue à mieux de 1 o/o près, une erreur de 10 o/o (tout à fait impossible) n'entraînerait qu'une erreur de 0,3 o/o sur le rapport des concentrations.

Ainsi, tout poids apparent, expérimental dans la solution, supérieur au poids calculé, révèle un excès de la concentration intérieure ; mais cette représentation admet que la densité de l'eau et celle de la solution sont les mêmes à l'intérieur et à l'extérieur du gel, ou que la différence entre la densité de l'eau à l'intérieur et à l'extérieur du gel reste la même quand on remplace l'eau par l'eau salée.

Dans une première série d'expériences, j'ai étudié la variation de la concentration d'une solution de ClNa à l'intérieur du gel, en fonction de sa teneur en matière sèche.

La lettre R représente le rapport $\frac{Pi}{Pe}$ du poids de sel effectivement contenu à l'intérieur du gel à l'équilibre au poids Pe qui y serait contenu si la solution y avait la même concentration qu'à l'extérieur. C est la concentration du gel en matière sèche et d la densité de la solution saline.

C	d	R − 1	C	d	R − 1
3,2 o/o	1,044	— 0,016	2,5 o/o	1,041	— 0,023
5,8 »	»	— 0,008	4,5 »	»	— 0,005
8,25 »	»	— 0,010	6,6 »	»	— 0,002
12,5 »	»	— 0,027	9,1 »	»	— 0,003
16,8 »	»	— 0,054	14 »	»	— 0,029
19,2 »	»	— 0,044	17,2 »	»	— 0,043

Ces chiffres sont confirmés par quelques observations isolées :

C	d	R — 1
2,5 o/o	1,044	— 0,003
4,9 »	»	— 0,010
4,9 »	»	— 0,014

Ces chiffres, tous négatifs, correspondent donc à une absorption négative.

La figure 16 donne les valeurs de (R — 1) en fonction de la concentration du gel, nous trouvons dans les deux séries un minimum autour de la concentration de 6 o/o.

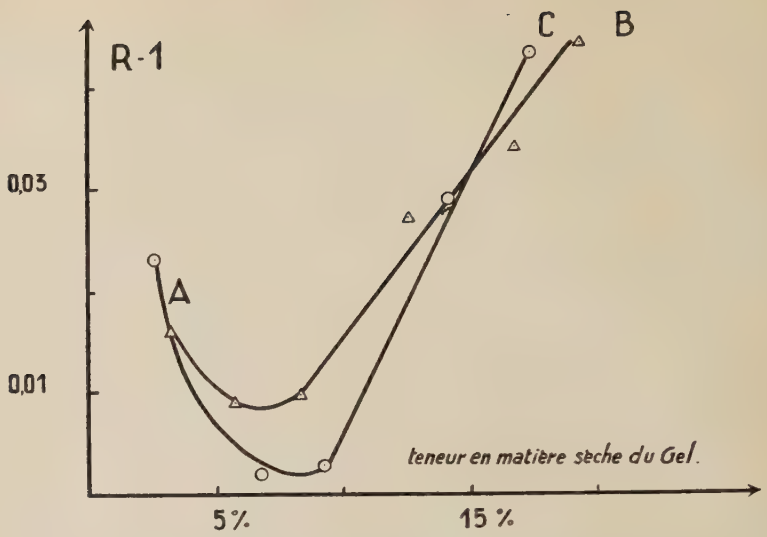
Ceci peut être dû à la superposition de deux phénomènes indépendants : le premier serait une absorption négative d'autant plus forte que le gel est plus concentré ; le second serait prépondérant dans les gels très faibles. Faut-il admettre que la structure de ces gels n'est pas la même ? ou que la proportion d'eau liée est plus grande ? A titre spéculatif on a calculé la proportion d'eau liée nécessaire pour expliquer les chiffres expérimentaux, en supposant qu'il y a une certaine quantité d'eau liée, ne contenant pas de sel, juxtaposée à une solution ayant la même concentration que le liquide extérieur.

Pour (R — 1) : 0,023 et C : 2,5 o/o 94 o/o d'eau liée
(R — 1) : 0,016 et C : 3,2 » 50 » »

en fonction du poids du gel *sec*.

Ces nombres, n'indiquant qu'un ordre de grandeur, seraient plausibles, car un gel de gélatine à 20 o/o fixe 2 g. d'eau liée par gramme de matière sèche.

Des mesures faites à différentes températures montrent que celle-ci est sans influence sur le rapport des concentrations à l'intérieur et à l'extérieur du gel mais que l'erreur absolue sur (R — 1) est de 0,003 à 0,004.



VARIATION DU RAPPORT DE CONCENTRATION

en fonction de la teneur en matière sèche

Fig. 16.

Les mesures ont ensuite été étendues à un assez grand nombre de substances, en majorité des sels minéraux, pour essayer de mettre en évidence des actions spécifiques :

Substances	Densité de la solution	Concentration du gel	Température	(R — 1)
Chlorure de Ca	1,030	2,5 o/o	13°	— 0,078
Nitrate de K	1,035	2,5 »	12	— 0,012
» Na	1,035	2,5 »	9	— 0,014
» Zn	1,026	2,5 »	11	— 0,037
Sulfate de Zn	1,037	2,5 »	11	— 0,016
Chlorure chromique	1,038	4,9 »	12	— 0,015
Sulfate cuivrique	1,043	4,9 »	17	— 0,037
Bicarbonate de Na	1,040	4,9 »	14	— 0,020
Urée	1,047	4,9 »	11	— 0,001
Glycérine	1,041	4,9 »	12	— 0,015
Lactose	1,030	4,9 »	12	— 0,024
Acide tartrique	1,037	4,9 »	13	+ 0,003
» oxalique	1,037	4,9 »	17	— 0,006
Tartrate de K	1,041	4,9 »	17	+ 0,001
Dextrine	1,017	4,9 »	16	— 0,085
Amidon soluble	1,021	4,9 »	10	— 0,150
Tannin	1,015	7,4 »	17	+ 2,16

Pour tous les sels, l'adsorption est encore négative, plus forte pour les métaux divalents (Cu, Zn) sans que l'influence de la valence soit certaine car le chrome trivalent donne une adsorption faible (mais sa solution très acide ne le rend pas comparable).

L'adsorption très faiblement positive se rapporte à l'acide tartrique et au tartrate : la présence des groupes alcool, qui ont une affinité pour l'acétate de cellulose, peut masquer l'eau liée.

Par contre le tannin se fixe sur l'acétate et ne peut être enlevé par diffusion.

Nous observons des faits analogues avec le Rouge Congo.

L'adsorption négative est très forte avec la dextrine et l'amidon soluble ; ce qui est dû à l'imperméabilité du gel aux grosses molécules.

En résumé nous pouvons conclure que pour les sels minéraux et les substances organiques à petites molécules une adsorption négative est la règle en solution étendue, cette adsorption semblant croissante avec la teneur du gel en matières sèches au moins au-dessus d'un certain minimum.

Mais à côté de cette règle générale, il y a des cas exceptionnels attribuables à une affinité particulière de l'acétate de cellulose pour la substance dissoute.

L'expérience de Hatschek (8). — L'eau liée dans un gel est celle qui, sans être combinée chimiquement, n'a plus les propriétés de l'eau prise en masse.

Une de ces différences est révélée par l'expérience de Hatschek, faite d'abord avec un gel de gélatine qui, imprégné d'une solution étendue de chlorure de cobalt, est rose et vire au bleu par dessiccation tout en conservant une certaine quantité d'eau. Cette eau, qui n'a plus les propriétés de l'eau en masse, est l'eau liée : 0,43 à 0,51 g. par gramme de gélatine sèche d'après Hatschek, pour un gel titrant 4 à 5 o/o.

J'ai opéré de façon analogue avec le gel d'acétate, en l'imbibant d'une solution de chlorure de cobalt très diluée (à peine teintée) puis en découpant au microscope des lames d'épaisseur régulière. En desséchant ces lames très lentement on pèse au moment où il ne reste plus qu'un point violet ou mieux, on profite de la propriété qu'a le gel de reprendre une partie de son eau spontanément pour saisir sur la balance même, le moment précis du virage, très sensible.

Les résultats obtenus à partir d'un gel à 6 o/o, montrent que l'eau liée est environ 20 o/o du poids de l'acétate sec, chiffres indépendants de l'épaisseur de la lame. Une expérience avec un autre indicateur que le chlorure de cobalt, tel le chlorure cuivrique, bleu en solution diluée et vert pomme en solution concentrée, permettrait d'éliminer l'influence du réactif, mais dans ce cas le virage n'est plus aussi net.

VI. — PHÉNOMÈNES D'OSMOSE DANS LES SOLUTIONS CONCENTRÉES

Lorsqu'une membrane poreuse de nature quelconque est intercalée entre l'eau et une solution aqueuse, il se produit un phénomène d'osmose consistant dans un transport de l'eau au travers de la membrane. Ce phénomène n'apparaît que si la dimension des pores est assez petite, 0,4 μ d'après Bartell (9).

On pourrait donc juger, approximativement, s'il n'y a pas d'autre facteur actif, que la dimension des pores d'un gel, par la grandeur de l'osmose qu'il donne. Si l'on immerge un morceau de gel, imbibé d'eau, dans une solution saline en cas d'osmose l'eau contenue à l'intérieur du gel sera aspirée au dehors et le gel se contractera, sinon le volume du gel ne changera pas.

J'ai cherché si cette osmose ne se produirait pas avec le gel d'acétate de cellulose en le comparant avec du gel de gélatine et d'agar-agar, employés dans les mêmes conditions.

La technique se borne à mesurer de façon approximative le volume d'un morceau de gel afin de suivre ses variations.

Les solutions utilisées sont saturées, dans le cas des sels, l'alcool à 96° G/L, la glycérine pure, les temps correspondent aux durées d'immersion, les chiffres aux variations de volume :

	Acétate	Gélatine	Gélose
Sulfate de cuivre. . . .	0 24 h.	1 o/o 24 h.	0 24 h.
» »	1 o/o 8 j.	8 » 8 j.	
» de sodium . . .	0 » 24 h.		0 24 »
» »	1 » 8 j.	40 » 8 »	
» d'ammonium . .	1,5 » 2 »	50 » 8 »	0 5 »
Chlorure de calcium. . .	0 » 1 »	dissous	60 o/o 5 »
» »	0 » 8 »	»	60 » 22 »
» de sodium . . .	0 » 1 »	»	0 » 5 »
» »	1 » 8 »	»	0 » 22 »
Bromure de potassium . .	0 » 1 »	»	0 » 5 »
» »	4 » 4 »	»	0 » 22 »
Nitrate de sodium . . .	0 » 1 »	»	37 » 5 »
» »	1 » 8 »	»	ramolli 22 »
» de potassium . .	2 » 1 »	»	0 » 5 »
» »	50 » 8 »	»	0 » 22 »
Alcool éthylique	12 » 2 »	15 » 1 j.	12 » 5 »
» »	32 » 8 »	80 » 8 »	15 » 22 »
Glycérine	0 » 1 »	30 » 1 »	50 » 5 »
»	0 » 8 »	70 » 8 »	65 » 22 »

Le gel d'acétate donne beaucoup moins d'osmose que celui de gélatine et à peu près autant que celui de gélose.

En outre, les nitrates de sodium et de potassium ne sont pas équivalents, il faudrait admettre d'autres facteurs actifs spécifiques des corps utilisés ; mais, de toutes façons, le phénomène osmotique restant insignifiant avec la plupart des sels, il faudrait en conclure, d'après Bartell (9), que le diamètre des pores de ce gel est voisin ou supérieur à 0,4 μ, or l'étude de l'ultrafiltration nous prouvera qu'ils sont beaucoup plus petits.

Pour voir si toutefois l'influence du diamètre des pores est prépondérante, j'ai diminué ceux-ci en laissant un morceau de gel se teindre après macération dans une solution aqueuse de rouge Congo. Des expériences refaites parallèlement avec le gel naturel et le gel teint confirment que, dans la grande majorité des cas, la réduction du diamètre des pores a causé une augmentation de l'osmose. Cependant pour la glycérine et l'alcool, l'effet a été nul et inverse dans le cas du tartrate de potassium. Ceci semblerait confirmer qu'au phénomène normal se superposent des actions spécifiques. Les expériences montrent qu'une méthode très simple et nouvelle permet d'atteindre les phénomènes d'osmose qui sont si importants pour les biologistes.

Passage graduel d'un liquide a un autre. — L'action brutale de l'alcool éthylique sur le gel d'acétate de cellulose gonflé d'eau provoque une concentration de 32 o/o qui peut être due : soit à une altération du gel, ce qui n'est pas improbable bien que l'acétate de cellulose à haut poids moléculaire soit insoluble dans l'alcool, soit à une action osmotique. J'ai pensé diminuer considérablement l'effet de cette dernière en passant progressivement de l'eau à l'alcool.

Les expériences faites sensiblement à 19° sont résumées dans le tableau suivant qui donne, en fonction du titre en alcool des solutions, le volume, en millimètres cubes, qu'occupe le gel après 48 heures.

Teneur en alcool	0	9,8	20,1	28,7	37,4	48,5	58,1	67,9	78,3	85,0	96,5
Exp. I. . .	278	276	274	258	238	206	202	194	182	175	170
Exp. II . .	279	276	271	252	236	205	198	189	177	172	169
Exp. III . .	152	149	140	126	112	106	103	96	88	84	82

C'est pour un degré moyen que la diminution de volume est la plus rapide :

	I	II	III
Entre 0 et 20 o/o d'alcool . . .	1,5 o/o	2,5 o/o	8 o/o
» 30 et 50 » » . . .	22 »	17 »	14 »
» 76 et 96 » » . . .	6 »	3 »	5 »

On sait que c'est aussi pour des concentrations moyennes que les propriétés des mélanges d'eau et d'alcool (densité, indice de réfraction, viscosité) s'écartent le plus de celles que donnerait la règle des mélanges.

La diminution totale des volumes après passage progressif entre l'eau et l'alcool a été en 25 jours :

Exp. I.	39 o/o
Exp. II	40 »
Exp. III	46 »

très supérieure au chiffre 32 o/o obtenu après 8 jours par action brutale : ceci montrerait que l'influence de l'osmose est très faible et que la diminution plus grande de volume dans le cas du passage graduel est due au fait que la durée de l'expérience a été triplée.

Pour achever de préciser la nature des phénomènes, j'ai cherché si la variation de volume était réversible.

Dans ce dernier cas, les variations de volume sont très faibles et semblent passer par un maximum vers 65 o/o en alcool et on retrouve en fin de compte le volume obtenu à la fin du premier cycle. La contraction dans l'alcool est donc attribuable à une altération permanente du gel, analogue à celle que provoque une élévation de température.

VII. — DIALYSE RAPIDE

Si l'on immerge dans une solution des morceaux de gel imbibés d'eau pure, les éléments diffusibles de la solution vont se diluer dans l'eau du gel.

On peut réaliser ainsi une dialyse sans membrane, le gel est coupé en morceaux, la forme cylindrique, permettant d'avoir 60 o/o de pleins contre 40 o/o de vides, a été adoptée, bien que la sphère eût donné le remplissage maximum, mais il n'eût pas été possible d'obtenir des billes de gel. Les dimensions optima des cylindres sont 8 mm. de diamètre et 10 mm. de longueur, soit un poids de 0,5 g. Plus gros, l'équilibre entre la concentration du produit diffusant à l'intérieur et à l'extérieur du gel est plus long à établir ; plus petit, l'eau retenue par capillarité oblige à une centrifugation.

La dialyse est rapide parce que l'épaisseur moyenne du liquide à dialyser, mis au contact du gel, est de l'ordre du millimètre. Les morceaux de gel ne doivent être utilisés qu'après lavages prolongés, car au début, le gel se débarrasse de toutes ses impuretés. Il peut se conserver indéfiniment en ajoutant un peu de formol pour éviter les moisissures.

Marche d'une expérience.

Nous distinguerons trois cas suivant que les constituants intéressants sont : les produits diffusibles, non diffusibles, ou les deux ensemble.

Pour réaliser l'opération, on prépare des éprouvettes identiques contenant des morceaux de gel, bien égoutté, puis on verse la solution dans la première, lorsque l'équilibre est atteint, on vide le liquide dans l'éprouvette suivante et ainsi de suite. La concentration du produit diffusible décroît en progression géométrique dont la raison est le rapport des vides aux pleins (ici 0,43).

A. — Un seul corps diffusible. — En opérant avec une solution de ClNa, nous avons eu les résultats suivants :

Nombre de passages	Durée de contact	Concentration de la solution
Origine		1,08 N
1	120 minutes	0,45 »
2	52 »	0,205 »
3	52 »	0,087 »
4	52 »	0,033 »
5	52 »	0,015 »

J'ai repris l'expérience en maintenant le contact entre le gel et la solution de moins en moins longtemps, afin d'en déterminer les conditions optima. Les résultats sont donnés par la figure 17.

Chaque opération est d'autant plus efficace qu'elle est plus prolongée en pratique, pour des corps ayant un coefficient de diffusion voisin de celui de ClNa, on emploiera des morceaux de gel de 0,5 g. avec une durée de contact de 15 minutes et on éliminera 96 o/o du produit diffusible en 2 heures environ.

Pour contrôler ces résultats, j'ai fait la même opération en sens inverse : un gel imbibé d'eau salée est débarrassé du sel par lavages successifs. La concentration du ClNa dans le gel a varié de 1,08 M à 0,028 M après 6 opérations.

Il n'y a pas rétention du sel par le gel.

B. — Plusieurs corps diffusibles. — On peut espérer faire une séparation si les coefficients de diffusion sont inégaux.

Une première séparation a porté sur le mélange chlorure de sodium-glucose, substances dont les coefficients de diffusion varient dans le rapport de 1 à 3.

En laissant en contact 15 minutes la solution initiale avec 5 gels successifs, j'ai trouvé qu'ils avaient absorbé 93 o/o de ClNa et seulement 7 o/o de glucose.

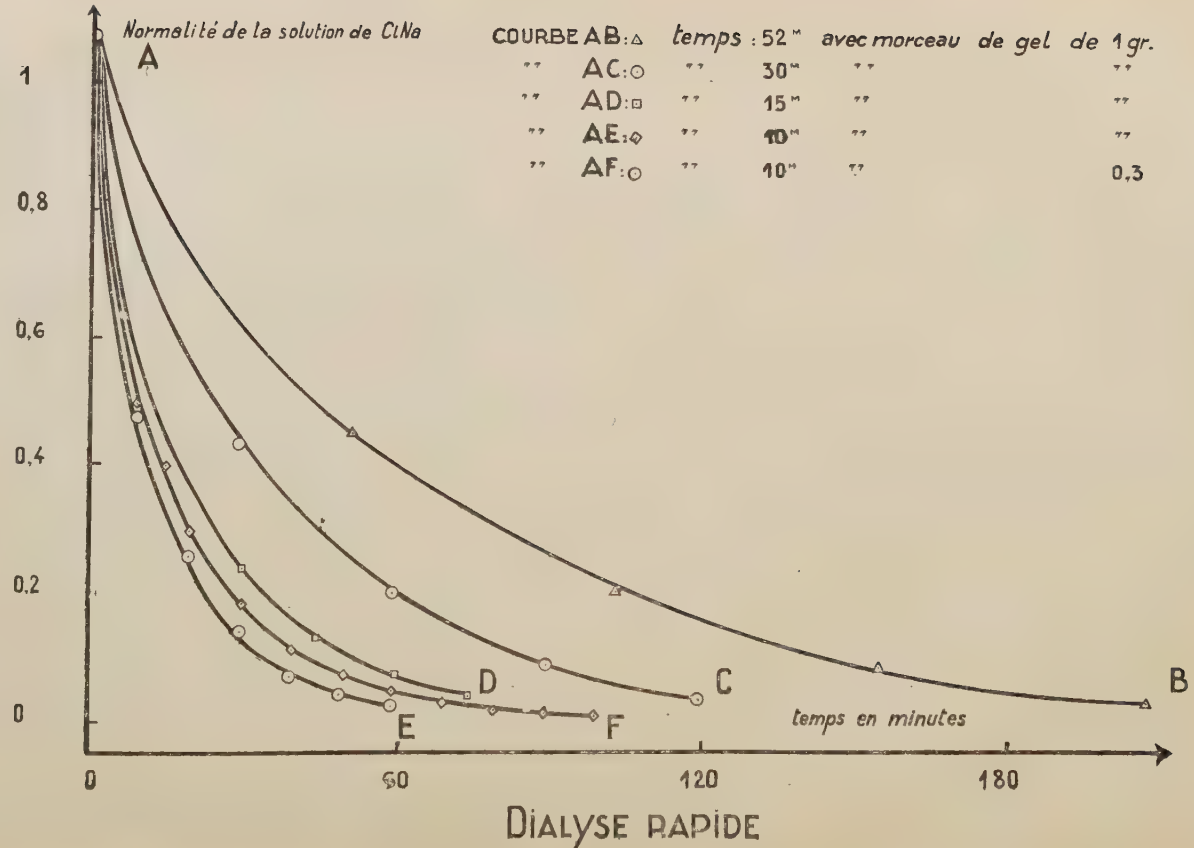

Normalité de la solution de ClNa
COURBE AB: △ temps : 52 m avec morceau de gel de 1 gr.
" AC: ○ " 30 m " "
" AD: □ " 15 m " "
" AE: ◇ " 10 m " "
" AF: ○ " 10 m " 0,3
A
B
C
D
E
F
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0
60
120
180
temps en minutes
DIALYSE RAPIDE

Fig. 17.

Par lavage méthodique du gel, on peut récupérer ensuite 90 o/o de la substance qui avait diffusé avec un volume sensiblement quadruple du volume initial.

On peut ainsi séparer et récupérer un produit diffusible et un produit non diffusible. J'ai vérifié que la méthode est encore applicable à des mélanges plus complexes. Les résultats encourageants devront être repris et la méthode mise au point, il s'agissait surtout de montrer une des possibilités du gel d'acétate.

VIII. — ULTRAFILTRATION

L'étude poursuivie sur le gel d'acétate ne serait pas complète si elle n'était pas étendue à ses propriétés ultrafiltrantes. Amat et Duclaux (2) qui ont déjà montré l'avantage de l'acétate sur la nitrocellulose pour la préparation de membranes ultrafiltres, les obtiennent en coulant le collodion sur glace et en le coagulant par l'eau. J'ai repris ce procédé et n'ai pu obtenir que des membranes dont la teneur en matière sèche varie peu : 3 o/o à 8 o/o, et dont l'épaisseur est grande, de l'ordre du millimètre. Pour les concentrations supérieures à 8 o/o, j'ai obtenu des membranes minces, de l'ordre de 1/10 de millimètre, en étalant à l'étuve le collodion sur les parois d'un tube bombé et retourné, l'excès de collodion se rassemble et on coagule à l'eau.

Chaque membrane est caractérisée par sa constante de filtration qui est le volume d'eau en centimètres cubes par heure, filtré sous la pression de 1 m. à 20° par 1 dm^2, l'épaisseur de la membrane étant ramenée à 1 mm. par une règle de proportionnalité. Cette première série d'expériences est résumée dans le tableau ci-dessous.

Numéros	Température	Epaisseur en millimètres	o/o sec.	Saturation du perchlorate	Constante
1	3³	0,14	5,5	100 o/o	104
2	12	0,28	4,2	» »	27 (?)
3	18	0,94	9	» »	14
4	9	1,14	17	» »	3
5	4	0,15	17	» »	9
6	4	0.10	24	» »	1,1
7	5	0,10	6,5	70 »	30
8	7	0,09	10	» »	8 (?)
9	5	0,11	10	» »	36
10	5	0,12	11	» »	13
1	8	0,04	14	» »	3

En comparaison des autres membranes ultrafiltres, celles d'acétate préparées aux perchlorates sont de perméabilité faible ou moyenne, je n'ai pas pu obtenir de chiffres de l'ordre de 1 000, facilement atteints avec la nitrocellulose.

La constante de filtration permet de calculer l'ordre de grandeur du rayon des pores :

$$r = \sqrt{\frac{24 V d \mathcal{J}}{WP}}$$

où r est le rayon des pores, $\mathcal{J}$ la viscosité de l'eau en poises, V le volume d'eau filtrée en 1 seconde par 1 cm^2 de membrane d'épaisseur d (cm.) sous la pression P (en dynes par cm^2), W la quantité d'eau contenue dans 1 cm^3 de membrane.

Les chiffres extrêmes sont :

Membrane à 3,5 o/o de matière sèche, $2r = 0{,}194\ \mu$
» 24 » » » $2r = 0{,}023\ \mu$

alors que pour une nitrocellulose le diamètre des pores peut varier entre 2 μ et 0,006 μ.

Nous avons vu antérieurement que les phénomènes d'osmose se manifestent à peine dans le cas de gel d'acétate dont le diamètre des pores est très inférieur à 0,4 μ chiffre pourtant donné par Bartell (9) comme étant la limite supérieure à laquelle doivent se manifester ces phénomènes.

Il faut donc croire que la matière de la substance solide du gel intervient ; un produit chimiquement neutre comme l'acétate de cellulose a, au point de vue osmotique, une activité particulièrement faible.

Nouvelle méthode de préparation des membranes. — Cette méthode permet de préparer en une seule opération un grand nombre de membranes d'épaisseur variable et de porosité régulière.

Un bloc de gel conique, placé sur la platine d'un microscope, est débité en tranches circulaires très régulières. Sur une hauteur de 2 cm. on peut obtenir 100 membranes de 0,2 mm. d'épaisseur. J'ai pu descendre à 0,1 mm. au-dessous, les effets capillaires interviennent et il faudrait effectuer une opération sous l'eau.

Nous avions déjà signalé que la coagulation lente ou rapide du gel se manifestait par un changement dans la structure du gel rendu peu sensible dans la teneur en matière sèche du gel, mais beaucoup plus dans les vitesses de diffusion des grosses molécules, tel le rouge Congo. J'ai mesuré la vitesse de filtration de l'eau sur des membranes prises à différentes hauteurs dans le bloc ; elles ont pu être étudiées sensiblement dans les mêmes conditions : température de 18° et une pression de 4 m. d'eau, les résultats sont donnés au tableau ci-après.

Diamètres des membranes	Epaisseur en mm.	Débit par heure	Diamètres des pores en mm.
7,4 cm. (surface)	0,249	116 cm^3	0,0486
7,35 » »	0,245	8,2 »	0,0510
7,35 » »	0,285	15,2 »	0,0506
7,3 » »	0,219	21,5 »	0,0528
6,65 » (milieu)	0,204	25 »	0,0548
6,3 » »	0,248	23 »	0,0580
5,8 » (fond)	0,251	24 »	0,0596

La grosseur des pores n'est pas constante, mais les variations sont faibles (environ 20 o/o) et régulières tout en restant plus rapides au voisinage de la surface ; en éliminant celles-ci, on obtient des membranes de porosité sensiblement constante.

IX. — DENSITÉ DU GEL

Pour ce qui concerne la densité du gel, et les conséquences tirées de sa valeur, je renvoie à un mémoire déjà paru, *Journal de Chimie-Physique* (10).

Indice de réfraction

J'ai pris pour indice de la matière sèche du gel celui du liquide d'inbibition dans lequel il devient invisible. Le chiffre indiqué par M. Champetier (11) ($n = 1{,}50$) m'a fixé l'ordre de grandeur.

Dans un mélange de benzine et de bromure d'éthylène le gel semblait le moins visible pour $n = 1{,}5105$, les autres ayant, par ordre de visibilité croissante : $n = 1{,}5092$, $n = 1{,}5025$, $n = 1{,}5220$.

Pour voir si les résultats étaient indépendants de la matière du liquide, j'ai repris le mélange benzine-nitrobenzène :

1,5101 contre 1,5105 trouvé dans le premier cas.

à l'état gel : $n = 1{,}510 \pm 0{,}001$.

Il a été par contre difficile de prendre l'indice de l'acétate à l'état sec, les mesures obtenues : $n = 1{,}49$, n'étant qu'un ordre de grandeur vu l'imprécision de la méthode.

X. — DÉTERMINATION RELATIVE DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION DANS LE GEL

Bien que les expériences de diffusion faites sur le gel d'acétate soient comparatives, nous pouvons toutefois, grâce à la connaissance du temps mis par le gel pour atteindre la moitié de la diffusion,

déterminer les coefficients de diffusion de différentes substances en les comparant à une autre, prise comme corps de référence.

En tenant compte d'une correction due au fait que la viscosité de l'eau varie avec la température, nous écrirons que les coefficients de diffusion sont inversement proportionnels au temps mis pour atteindre la moitié de l'équilibre.

Soit 33,5 minutes ce temps dans le cas du chlorure de sodium,

et 49,5 minutes dans le cas du bromure de potassium ramené à la même température,

et 1,48 la valeur du coefficient de diffusion trouvé dans les tables, pour le bromure de potassium à cette même température de 15°.

Le coefficient de diffusion du chlorure de sodium trouvé expérimentalement à cette même température de 15° est :

$$K_{ClNa} = \frac{33,5}{49,5} \times 1,48 = 1,00$$

alors que le nombre Tableau Constantin est : 0,93.

L'accord n'est pas très bon mais les concentrations n'étant pas les mêmes, les conditions expérimentales ne sont pas directement comparables. Malgré toutes ces difficultés, les variations des coefficients de diffusion dans le gel et la solution sont dans le même sens et conservent le même ordre de grandeur comme le montre le tableau suivant (fig. 20) :

Diffusion comparée dans les liquides et le gel.

Produit	Température	Teneur du gel en matière sèche	Densité de la solution	K (gel)	K (tables)	$\frac{Kt}{Kg}$
BrK	15°	2,5 o/o	1,043		1,48	réf.
Cl_2Ca . . .	9	2,5 »	1,039	1,00	0,93	1,07
NO_3K . . .	18	2,5 »	1,035	1,10	1,35	0,81
NO_3Na . . .	10	2,5 »	1,035	0,95	1,12	0,85
$(NO_3)_2Zn$. . .	20	2,5 »	1,026	0,78	0,88	0,89
SO_4Zn . . .	20	2,5 »	1,037	0,44	0,475	0,93
ClNa. . . .	15	2,5 »	1,045	0,94	1,12	0,84
BrK	15	4,9 »	1,042		1,48	réf.
SO_4Cu . . .	17	4,9 »	1,043	0,48	0,43	1,14
BrK	15	4,9 »	1,043		1,48	réf.
Dextrine. . .	20	4,9 »	1,017	0,165	0,11	
Lactose . . .	20	4,9 »	1,030	0,45	0,39	1,16
ClNa	15	4,9 »	1,045	1,19	1,12	1,06
Glycérine . .	10	4,9 »	1,041	0,59	0,47	1,26
Urée . . .	15	4,9 »	1,047	1,04	1,13	0,92
ClNa	15	4,9 »	1,045	1,09	1,12	0,96

Le rapport $= \frac{K \text{ tableau}}{K \text{ gel}}$ reste en général assez voisin de l'unité mais les écarts supérieurs aux erreurs possibles d'expérience peuvent provenir de : la valeur des ions, de leur grosseur, de leur hydratation, de la concentration de leur solution et de celle du gel, ainsi que de la température qui a beaucoup varié (la correction portant sur la viscosité n'étant qu'une première approximation).

Des expériences plus récentes faites dans une chambre à 21° ont donné les résultats suivants (fig. 21) :

Produit	Densité	K à 21°	K à la température de la solution	K solution	$\frac{K \text{ gel}}{K \text{ tableau}}$
BrK. . .	1,0385	1,715	1,48	1,48	1
ClNa . .	1,0415	1,17	1,015	1,12	0,91
SO_4Cu . .	1,0410	0,51	0,478	0,43	1,11
Glycérine .	1,0390	0,72	0,544	0,47	1,155
Acide oxalique. .	1,0365	1,06	0,822	0,78	1,053
BrK. . .	1,0385	1,785	1,50	1,48	1,01

Dans ce cas les nombres obtenus sont beaucoup plus réguliers et nous trouvons seulement une variation relative de 1 o/o sur la détermination de K_{Br} au début et à la fin du cycle des expériences.

XI. — RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Mode de préparation et propriétés générales du gel. — Le gel résulte de la coagulation, au contact de l'eau, d'une solution ternaire d'acétate de cellulose, de perchlorate métallique et d'eau. Etudiant les divers perchlorates, j'ai conclu à la supériorité du sel de magnésium qui permet d'obtenir des gels avec une teneur quelconque en acétate au-dessus de 2 o/o.

Le gel ne résiste pas à la chaleur humide au delà de 30° ; l'élévation de température produisant une élimination progressive d'eau, devenant totale vers 120°.

Il conserve, par contre, un poids sensiblement constant après passage dans différents sels en solution diluée et est utilisable dans une zone de *p*H allant de 0 à 9.

Résistant assez bien à l'action des plastifiants de l'acétate, même à l'eugénol qui a pourtant une fonction phénol, il est par contre très

sensible aux diphénols qui le déhydratent presque complètement, cette contradiction apparente restant inexpliquée.

Diffusion dans le gel. — On peut, à l'aide d'une balance de torsion, suivre les variations du poids apparent du gel dans le milieu où il se trouve et en déduire la marche de la diffusion :

1° Le phénomène n'est pas exactement réversible, surtout au début, le coefficient de diffusion dépendant de la concentration ou de son gradien.

2° Aux fortes concentrations, la matière sèche du gel ralentit la diffusion.

3° Le *p*H semble sans influence sur la marche de la diffusion.

4° Les particules colloïdales (ferrocyanure de cuivre) ne pénètrent pas à l'intérieur du gel, par contre la vitesse de diffusion de particules fines (rouge congo) est très influencée par de faibles variations de la teneur en matière sèche du gel.

Point isoélectrique. — A moins qu'il soit déplacé vers les *p*H très acides, je n'ai pu mettre en évidence le point isoélectrique.

Equilibre entre les gels et le milieu extérieur. — Une méthode pondérale a permis de conclure que le rapport des concentrations à l'intérieur et à l'extérieur du gel est, sauf pour le tannin (adsorption fortement positive) et les grosses molécules (amidon, ferrocyanure de cuivre, auxquels le gel est imperméable) toujours très voisin de l'unité, la concentration dans le gel était toujours un peu plus faible.

L'expérience de Hatschek (8) permet d'affirmer que la proportion d'eau liée dans ce gel est faible (environ 20 o/o de la matière sèche dans un gel à 6 o/o).

Phénomènes d'osmose dans les solutions concentrées. — Le gel ne donne pas, à l'inverse de la gélatine, de phénomènes d'osmose par immersion dans une solution concentrée de sel ou de non électrolyte.

La diminution partielle observée dans le cas de l'alcool n'est pas due à l'osmose mais à une altération partielle du gel analogue à celle observée dans le cas de la chaleur humide.

Dialyse rapide. — La dialyse au contact de cylindres de gel recouverts de solution, produit une grande surface de contact. On débarrasse ainsi en 2 heures une solution de ClNa de 97 o/o du sel qu'elle contient. J'ai fait un essai de séparation de substances ayant des coefficients de diffusion différents.

Ultrafiltration. — La porosité des membranes obtenues varie de 0,023 à 0,190 μ, quand la teneur en matière sèche augmente, de 3,5 o/o à 24 o/o. Une nouvelle méthode a permis d'obtenir des membranes de porosité constante à moins de 1 o/o pour 20 membranes et 7 o/o pour 100 membranes.

Densité et indice de réfraction. — La densité de l'acétate de cellulose sous ces trois états : gel, solide et dissous, sont des nombres très voisins : 1,378, 1,373, 1.373.

Ces nombres tendraient à prouver que les interactions entre la matière solide et le liquide d'imbibition dans le cas du gel, n'ont pas d'influence sur la densité. Tout se passe comme s'il y avait simplement juxtaposition de la matière solide et du liquide, sans couche de passage.

Dans le cas de l'indice de réfraction de l'acétate à l'état de gel ou de l'acétate solide, les variations sont dans le même sens : 1,51 contre 1,49.

Détermination relative des coefficients de diffusion. — Cette méthode est comparative, les chiffres obtenus ne diffèrent que de quelques centièmes de ceux que donne la mesure beaucoup plus difficile de la diffusion libre, la méthode s'appliquant aux solutions dans tous les liquides non solvants de l'acétate de cellulose.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1) Gibert et Durand Gasselin. — *Bull. Soc. Chim.*, 1936, **3**, 2237.
(2) Amat et Duclaux. — *J. de Chim. Physique*, 1938, **35**, 147.
(3) Herzog und Beck. — *Zeit. Physiol. Chem.*, 1920, **111**, 287.
(4) A. Dobry. — *Thèse*, 1938, 49.
(5) Choucroun. — *Comptes rendus*, 1926, **187**, 296.
(6) Krynakowski. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1933, **15**, 1146.
(7) G. Gavoret. — *Thèse*, 1939, 79.
(8) Hatschek. — *Trans. of Faraday Soc.*, 1936, **321**, 787.
(9) Bartell. — *Journ. Phys. Chim.*, 1912, **16**, 318.
(10) Duclaux et A. M. Biget. — *Chimie-Physique*, 1948, **45**.
(11) Champetier. — *Dévivés cellulosiques*, Dunod, Paris, 1947.

OBTENTION D'OXYDES PURS PAR ÉLECTROLYSE

Par Marthe DOMINÉ-BERGÈS

I. — INTRODUCTION

A. — Le problème des oxydes purs

L'obtention d'oxydes purs à l'état hydraté comporte des difficultés que l'on retrouve dans presque tous les cas.

D'une façon générale, ces hydroxydes peuvent être précipités facilement à partir des sels correspondants. Mais, comme ils sont imprégnés des réactifs présents dans le liquide de précipitation, il faut les laver jusqu'à une purification qui n'est pas toujours complète facilement.

Il y a donc un problème général d'obtention d'hydroxydes purs ; ce qui nous a amenée à appliquer une méthode nouvelle à cette préparation qui apparaît cependant comme classique.

Nous rappellerons tout d'abord les principales façons de précipiter un hydroxyde en solution aqueuse.

Dans la plupart des cas, le précipité se présente comme un gel ou tout au moins comme un produit amorphe. Si l'on veut arriver à un produit cristallisé, cela nécessite presque toujours des opérations supplémentaires, souvent beaucoup plus compliquées.

Ensuite nous indiquerons quels inconvénients présentent ces modes de préparation et les difficultés pour aboutir à un produit tout à fait pur.

1. Méthodes généralement employées. — a) *Précipitation à partir d'un sel de métal.* — La précipitation d'un sel de métal par la soude, la potasse ou l'ammoniaque est une méthode générale.

La quantité d'alcali ajoutée dépend du pH nécessaire à la précipitation et qui varie avec chaque hydroxyde.

La réaction a lieu à froid ou à chaud.

D'autres réactifs précipitent l'hydroxyde à partir d'un sel :

l'hydrogène sulfuré ou le sulfure d'ammonium. On obtient dans ce cas la précipitation par hydrolyse. Exemple : alumine ;

Ann. de Chim., 12e série, t. 5 (Janvier-Février 1950).

les carbonates alcalins : glucine ;

des réactifs organiques comme les méthyl et éthylamines : hydroxyde de chrome.

A côté de ces réactifs liquides, l'usage de gaz barbotant dans la solution à précipiter a été envisagé. Par exemple, l'anhydride carbonique précipitant l'alumine ; ou bien le gaz ammoniac dans la méthode imaginée par Trombe (1) : NH_3 est entraînée par un gaz inerte, oxydant ou réducteur qui la dilue et la précipitation a lieu au *p*H exactement voulu. Cette méthode a été employée pour les terres rares.

b) *Précipitation à partir du métal par un alcali.* — Cette méthode convient à plusieurs hydroxydes. On place une lame de métal dans une solution alcaline en présence, le plus souvent, d'un autre métal (fer). L'alcali attaque le métal pour former la base correspondante qui se dépose dans le récipient.

Les hydroxydes de zinc et de cadmium peuvent être préparés ainsi.

c) *Electrolyse de sels du métal dans diverses conditions.* — Pour obtenir le précipité d'hydroxyde désiré on a eu parfois recours au courant électrique. Les conditions sont variées, nous citerons :

électrolyse du chlorure de cadmium avec anode de cadmium et cathode de plomb (2) ;

électrolyse d'une solution d'alun (3) ;

électrolyse de sulfate de cuivre alcalin avec électrodes de cuivre (4) ;

électrolyse d'un sel de plomb alcalin avec anode en plomb (5) ;

électrolyse de chromate en vue d'obtenir de l'hydroxyde chromique (6).

d) *Précipitation à partir des solutions alcalines de sels.* — Ce procédé a été cité en dernier comme étant celui qui, d'une façon très générale, fournit les meilleurs résultats : le précipité est moins gélatineux, quelquefois même on réalise sa cristallisation ; donc, il est plus facile à laver et sera obtenu plus commodément à l'état pur.

Le précipité d'hydroxyde est obtenu à partir du sel par un alcali et est ensuite redissous dans un excès. Il faut naturellement que l'hydroxyde possède cette propriété, la méthode ne pourrait convenir pour les hydroxydes de cadmium ou zirconium par exemple.

La solution obtenue reprécipite l'hydroxyde soit à l'ébullition, soit par refroidissement.

Cette solution est constituée par un sel alcalin de l'acide faible que peut former le métal considéré : aluminates, plombates, zincates, glucinates...

Il existe encore d'autres manières de préparer les hydroxydes métalliques, mais moins générales et concernant seulement un métal.

Nous allons exposer les critiques à faire à ces méthodes.

2. Inconvénients et difficultés des méthodes décrites. — Les précipités d'hydroxydes se présentent souvent sous forme de gels. Ils absorbent très fortement les liquides en présence desquels ils se trouvent. Il faut les débarrasser des ions qui proviennent du réactif de précipitation et de l'acide auquel était combiné primitivement le métal. Ceci nécessite des lavages très longs et souvent le résultat n'est pas entièrement satisfaisant : il reste des traces de réactifs. Tel est le cas de l'hydroxyde de cuivre précipité par un alcali ; les auteurs disent qu'il est impossible d'éliminer tout l'alcali. De même, la glucine est très absorbante et, par suite, les impuretés qu'elle contient sont difficiles à éliminer.

En outre, certains hydroxydes sont peptisés par un lavage trop prolongé, ainsi l'alumine et la thorine.

Autre inconvénient d'une précipitation par les bases alcalines : possibilité d'une formation de sels basiques qui précipitent avec la base elle-même.

D'une façon analogue, la précipitation par l'ammoniaque peut donner des complexes gênants.

Les procédés électrolytiques comportent l'emploi de milieux le plus souvent basiques et toujours des ions étrangers sont en présence du précipité qui les absorbera et devra en être débarrassé par lavage.

Comme nous le signalions en parlant de cette méthode, la précipitation de l'hydroxyde à partir de sa solution dans un excès d'alcali donne relativement de meilleurs résultats avec un produit souvent moins absorbant et qui permet une élimination plus complète des impuretés. Cependant il faut encore le laver très soigneusement.

Devant ces longueurs et ces difficultés on peut penser que l'étude d'une méthode nouvelle et simple de précipitation en milieu aqueux des hydroxydes purs n'était pas sans intérêt.

Une description succincte de la méthode a déjà été donnée (7). Elle va être plus longuement décrite dans ces pages et les observations faites sur les produits purs obtenus grâce à elle seront reproduites.

B. — Principe de la méthode employée

Notre travail se rattache, en ce qui concerne la méthode employée, à l'ensemble des travaux de M. Jolibois et de ses élèves sur l'électrolyse.

Il en résulte une nouvelle conception qui, tout en étant fondée sur les hypothèses classiques, n'aboutit pas aux conclusions habituellement admises et permet d'expliquer divers phénomènes observés dans les électrolyses.

Nous rappelons les deux grandes hypothèses classiques :

1° théorie d'Arrhenius ou dissociation des ions de l'électrolyte antérieurement au passage du courant ;

2° hydratation des ions qui fixeraient autour d'eux un certain nombre de molécules d'eau attirées suivant les lois de Coulomb (8).

C'est le processus de décharge des ions de l'électrolyte qui diffère, pour M. Jolibois, de celui admis dans la théorie classique.

En effet, prenons pour exemple l'électrolyse d'un sel, soit le sulfate de cuivre en solution diluée, dans des conditions particulières : courant continu et haute tension ; l'ion Cu^{++} est entouré de molécules d'eau orientées de telle sorte que les ions OH^- soient dans la position de la figure 1 (9) ; lorsque l'ion Cu^{++} s'approche tout près de la cathode les molécules d'eau se dissocient sous l'action du champ électrique en formant les ions H^+ et OH^-.

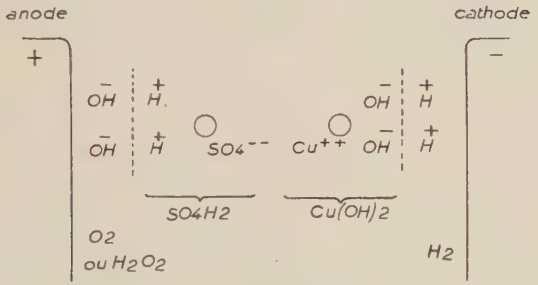


Fig. 1. — Décharge aux électrodes d'un anion et d'un cathion.

Les ions H^+ se déchargent au contact de la cathode en donnant un dégagement d'hydrogène atomique. Quant aux ions OH^-, ils se combinent aussitôt à l'ion Cu^{++} pour former l'hydroxyde $Cu(OH)_2$, ceci en solution diluée.

D'autre part, les ions SO_4^{--} se dirigent vers l'anode, entourés de molécules d'eau. Celles-ci se dissocient sous l'action du champ électrique. Les ions OH^- se déchargent au contact de l'anode en donnant, soit de l'eau oxygénée, soit de l'eau et de l'oxygène qui se dégage. Les ions H^+ se combinent aux ions SO_4^{--} en vue de donner l'acide SO_4H_2.

La réaction primaire dans l'électrolyse d'un sel ne serait donc plus, comme dans la théorie classique, le dépôt métallique à la cathode. Au contraire, il se formerait :

à l'anode, de l'oxygène, de l'eau ou de l'eau oxygénée et un acide ;

à la cathode, de l'hydrogène et un oxyde basique.

S'il y a formation de métal dans certaines conditions ou pour certains métaux, ce phénomène résulterait de la réaction de l'hydrogène

naissant atomique sur l'oxyde préalablement formé et, par conséquent, serait une réaction secondaire (10) (11).

L'étude du mécanisme de nos électrolyses apparaît comme une nouvelle preuve à l'appui des idées de M. Jolibois.

Nous avons, en effet, obtenu par passage du courant un précipité d'hydroxyde seul, sans dépôt métallique, dans le cas du nickel ou du chrome, par exemple, qui ne réagissent absolument pas sur l'eau.

Le cas des métaux alcalins ou du magnésium ne serait évidemment pas probant.

Pour les métaux cités, l'état métallique n'a pu être l'intermédiaire entre l'ion de la solution et l'hydroxyde précipité. Par conséquent, nous devons admettre la formation initiale de ce précipité.

Nos recherches sont la suite de celles réalisées par M. Jolibois et ses élèves (12) (13) (14).

Les solutions salines ont été soumises au courant électrique continu, fourni sous haute tension. Ce sont ces conditions qui ont été employées par M. Jolibois et grâce auxquelles il a pu observer les phénomènes qui l'ont conduit à sa théorie.

Expérience préliminaire

L'électrolyse des solutions salines, au moyen d'électrodes d'eau distillée, réalisée par M. Jolibois permet la séparation en oxydes basique et acide (15) et représente la première réalisation, quoiqu'un peu différente, du dispositif employé au cours de notre étude.

Les vases contenant l'électrolyte sont de forme particulière, choisie après quelques essais. On les remplit presque totalement d'eau pure et on introduit la solution saline en un point convenable de l'appareil avec précaution, de manière à éviter la diffusion dans l'eau pure.

Cette disposition nous a été suggérée par une expérience, faite tout au commencement de nos travaux ; elle est très simple, mais donne déjà des indications sur le régime électrique, le temps et la possibilité d'obtenir certains résultats.

Le vase à électrolyse comprend deux portions distinctes : un tube en U de large section et un siphon à robinet de verre prolongé par un tube en U de plus fine section.

Nous avons choisi pour notre expérience préliminaire du picrate de potassium, jaune vif.

L'anion correspondant donne l'acide picrique fortement coloré en jaune, quant au cathion il donne la potasse incolore.

C'est d'après l'exemple de M. Jacques Clérin que nous avons fait cet essai ; au cours de ses recherches sur la vitesse des ions électrolytiques, il a employé une solution d'acide picrique pour obtenir une couche d'eau

à la cathode par cataphorèse; l'expérience mettait en évidence le déplacement des ions du fait de la coloration jaune de l'acide (13).

Nous décrivons cet essai avec détails car il est la preuve visible de l'évolution de l'électrolyte avec le passage du courant dans les conditions où nous nous sommes placée.

Dans le tube en U, le picrate solide et pesé fut introduit et le reste de l'appareil rempli d'eau distillée avec amorçage du siphon.

A chaque extrémité de l'appareil plongeait une électrode de platine. Du côté de la cathode, soit du côté du tube en U de grosse section, le liquide était très jaune, le reste de l'appareil étant rempli de liquide incolore.

Le courant commença de passer dans le circuit, très résistant à cause de l'eau pure, sous une grande tension : 1 600 volts environ, et avec une intensité de 2 milliampères.

Au fur et à mesure que s'avançait l'opération la colonne anodique jaunissait fortement, tandis que la colonne cathodique se décolorait.

La partie centrale, correspondant au siphon, était devenue incolore.

Pendant ce temps, l'intensité après avoir augmenté baissait, à cause de la résistance de cette partie centrale d'eau pure qui était aussi, pour cette raison, la plus chaude.

Enfin, au bout de 36 heures de passage du courant électrique, pour une quantité de 20 mg. de picrate, toute coloration avait disparu du côté de la cathode ; le côté de l'anode, par contre, était devenu très jaune. Ces deux extrémités de la colonne liquide étaient, par ailleurs, parfaitement froides tandis que la partie centrale était très chaude.

Ceci met bien en évidence l'existence des trois compartiments existant après électrolyse (16).

Les ions acides ont tous été entraînés à l'anode où ils se sont accumulés en acide hydraté.

Les ions basiques sont restés à la cathode pour y former une solution de la base.

Entre ces deux colonnes bonnes conductrices et, par conséquent, peu échauffées par le passage du courant, se constitue une troisième partie d'eau pure résistante d'où les ions sont exclus.

Application particulière

Cette expérience nous a conduite à en envisager une autre où la solution à électrolyser serait introduite à un des pôles, l'autre pôle plongeant dans l'eau pure, ceci comme précédemment.

On retiendrait, pour l'examiner, le produit formé à ce dernier pôle, qui serait né dans l'eau pure et par conséquent absolument pur,

selon toute vraisemblance, puisque l'ion antagoniste du sel reste totalement retenu au pôle correspondant.

Suivant la nature du sel électrolysé, trois cas sont à envisager :

1° Sel ordinaire et normal d'un acide tel que l'acide sulfurique ou l'acide nitrique : il y a formation à la cathode d'un oxyde basique presque toujours hydraté se présentant en solution (alcalins) ou sous forme d'un précipité (alcalino-terreux et métaux lourds).

2° Sel alcalin d'acide faible provenant de l'hydratation d'oxydes de métaux à plusieurs valences, par exemple, acides tungstique et vanadique : il y a formation à l'anode d'un oxyde acide qui peut y précipiter.

3° Cas des oxydes amphotères donnant aussi bien des sels normaux avec les acides forts que des sels alcalins d'acide faible ; on peut obtenir ainsi le même hydroxyde soit à l'anode, soit à la cathode, suivant le genre du composé électrolysé.

Cas des hydroxydes réduits à l'état métallique. — Certains hydroxydes apparaissent à la cathode mélangés au métal correspondant. On peut admettre, dans ce cas, que ces hydroxydes ont été réduits, en partie, dès leur formation, par l'hydrogène naissant en même temps qu'eux à la cathode.

Quelquefois même, la durée d'existence de l'oxyde est très courte et il est pratiquement invisible, c'est particulièrement le cas du mercure.

Une expérience entrant dans cette catégorie est très caractéristique ; c'est celle de l'électrolyse du nitrate d'argent où l'on voit nettement autour de la cathode — plongée dans l'eau pure et choisie très courte — une sorte de précipité très léger qui flotte ; il est indiscutablement brun et une partie recueillie se dissout totalement dans l'acide acétique, ce qui prouve sa qualité d'oxyde ; ensuite seulement, mais au bout de peu de temps d'ailleurs, apparaissent de curieuses arborescences noires qui, en grossissant, deviennent gris argent et sont du métal.

Possibilités de la méthode employée

Si nous considérons seulement le cas du précipité d'oxyde hydraté, nous voyons que l'intérêt de telles préparations est d'être réalisées dans l'eau pure. Dans beaucoup de produits obtenus au moyen d'un réactif chimique, on ne peut éliminer les ions étrangers inclus dans le précipité qu'au prix de longs lavages, on n'y arrive même souvent qu'assez incomplètement comme dans le cas de l'alumine, des hydroxydes ferrique ou de nickel, par exemple.

Les corps que nous avons obtenus ainsi extrêmement purs ont été

soumis à diverses études. En particulier, nous avons envisagé le point de vue de leur structure et de leur comportement thermique.

L'intérêt que présentaient nos corps en étant chimiquement purs a été souvent augmenté du fait que nous les avons obtenus cristallisés dans des conditions différentes de celles où on les obtient d'ordinaire sous cette forme.

D'autre part les études faites précédemment sur eux étaient en général plutôt anciennes et demandaient à être renouvelées avec des techniques plus récentes.

L'ensemble de ces observations est rassemblé ici dans le cadre du plan suivant :

1° Préparation des produits purs :

A. — Appareillage.
B. — Marche d'une expérience.
C. — Récolte, séchage et analyse des produits,
D. — Cas des expériences quantitatives.

2° Etude des produits :

A. — Méthodes utilisées.
B. — Résultats.

Enfin nous tirerons quelques conclusions de cet ensemble dans une troisième et dernière partie.

II. — PRÉPARATION DES PRODUITS PURS

A. — Appareillage de l'électrolyse

L'ensemble de notre montage électrique se compose d'une part, d'un générateur de courant continu haute tension, d'autre part, d'un vase à électrolyse.

1° Le générateur de courant continu. — Le courant utilisé est, nous l'avons déjà signalé, du continu fourni sous haute tension.

Le courant du secteur (110 volts) passe successivement : dans un alternostat Ferrix à réglage manuel grâce auquel on peut obtenir toutes les tensions de 0 à 150 volts, puis dans un transformateur à haute tension (fig. 2).

A la sortie du transformateur le courant alternatif sous haute tension est redressé dans une valve kénotron.

Le filament du kénotron est chauffé sous 6 volts par un circuit secondaire composé d'un transformateur et d'un rhéostat.

Le pôle positif correspond au filament du kénotron, quant au pôle négatif, il est pris au point milieu du transformateur élévateur de tension.

L'appareillage est complété par des appareils de mesure : ampèremètre et voltmètre.

Le courant ainsi obtenu et contrôlé passe par l'intermédiaire des électrodes à travers la solution contenue dans notre vase à électrolyse que nous allons maintenant décrire.

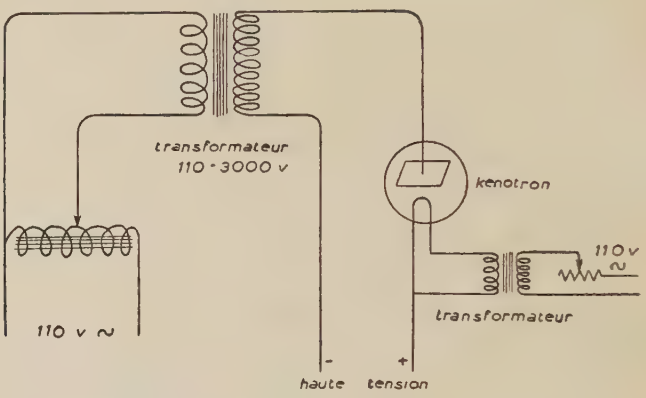


Fig. 2. — Générateur de courant continu sous haute tension.

2° Le vase a électrolyse. — Ce vase dont la forme a été arrêtée après plusieurs essais d'autres tubes est, en bref, composé de deux tubes en U reliés par un siphon qui leur est soudé. Le tout ne forme donc qu'une seule pièce (fig. 3).

Une des parties en U du tube est plus large, c'est celle où l'on recueillera le produit formé ; sa section plus large lui permet de laisser passer un courant d'intensité assez élevée sans risquer un trop grand échauffement. A cet endroit, en effet, l'électrolyte est de l'eau pure.

La deuxième partie en U du tube est sensiblement de section plus faible car c'est là qu'on introduit la solution conductrice et c'est aussi à cet endroit que s'accumulera, au cours de l'opération, l'acide très conducteur ou l'alcali également bon conducteur.

Le tube porte deux fines tubulures destinées au remplissage et au vidage de l'appareil, par l'intermédiaire de tuyaux en caoutchouc obturés à volonté par une pince.

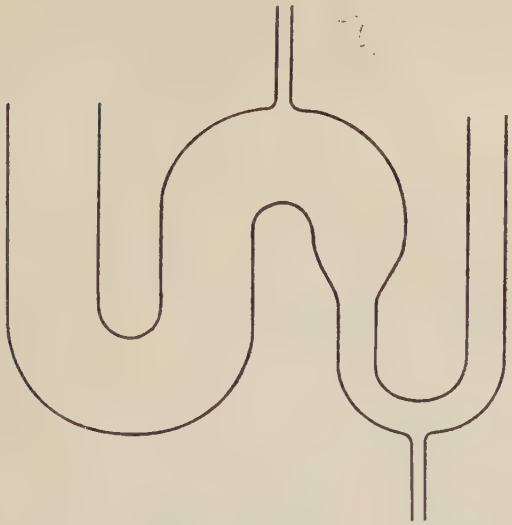


Fig. 3. — Vase à électrolyse.

L'appareil est utilisé de deux façons suivant le but poursuivi :

1° *Cas d'une expérience quantitative :* on introduit au pôle convenable une quantité connue du produit à électrolyser.

2° *Cas d'une expérience qualitative :* il s'agit simplement d'obtenir une grande quantité de produit pour l'étudier ; on adjoint au vase décrit un réservoir où se trouve la solution à électrolyser. Celle-ci est introduite dans le vase peu à peu au cours de l'opération par l'intermédiaire du tuyau en caoutchouc que porte la tubulure inférieure.

Le volume approximatif de ce vase est 200 cm^3.

3° Les électrodes. — Une électrode est constituée par un fil de platine fin porté par un tube en verre contenant du mercure (fig. 4).

4° Les conditions électriques des expériences. — Les conditions électriques varient avec l'électrolyte considéré et la période de l'électrolyse.

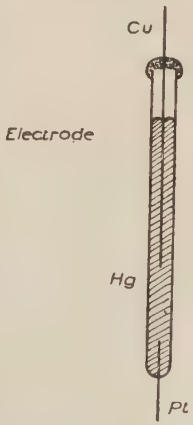


Fig. 4. — Electrode.

a) *Tension :* quelques centaines de volts, soit de 200 à 2 000.

b) *Intensité :* quelques milliampères, au plus 25 ou 30.

c) *Durée des expériences :* assez variable, en général de l'ordre de quelques jours, parfois jusqu'à 30 pour obtenir 100-200 mg. de produit.

B. — Expérience type

Nous allons décrire l'*électrolyse du sulfate de magnésium* en solution normale. Cet essai sera décrit de façon détaillée de manière à n'avoir pas à répéter les détails opératoires pour chaque sel électrolysé.

1° Dispositif de l'expérience. — Pour remplir le vase, il faut d'abord y verser de l'eau distillée, la tubulure inférieure étant fermée et la supérieure ouverte ; on aspire par la tubulure supérieure pour remplir entièrement le siphon et chacune des branches verticales jusqu'à 1 ou 2 cm. du bord.

La pince supérieure est alors fermée et la solution à électrolyser introduite du côté de la petite section en prenant soin que la solution reste en deçà de la partie où le tube change de section, ceci pour éviter les courants de convection produits par l'échauffement dû au passage du courant électrique. Ces courants de convection pourraient entraîner la solution du côté où l'on ne veut avoir que de l'eau pure. L'eau distillée, dans ce cas particulier, a bouilli pour éviter la carbonatation.

L'anode plonge dans le tube le plus mince et la cathode dans celui de large section pour que le précipité s'y dépose commodément et y soit recueilli plus facilement.

Nous avons ajouté la solution de sulfate de magnésium du côté anodique.

Seuls, les ions magnésium ont accès au compartiment cathodique, et, au contact de la cathode, la magnésie hydratée précipite absolument pure dans l'eau.

2° Déroulement de l'expérience. — Le précipité se présente d'abord sous l'aspect de cristaux transparents et allongés qui tombent sous la cathode, ensuite l'aspect cristallin disparaît pour céder la place à un précipité plus blanc et compact qui s'agglomère sur la cathode en une masse assez importante et bien fixée au platine. En effet, nous avons pu, au cours d'une expérience, détacher la cathode, la transporter et la photographier sans que la moindre partie du dépôt se détache.

Nous avons constaté aussi que ce dépôt était très dur et d'aspect sec.

La durée des expériences, qui varie naturellement suivant la quantité de solution saline introduite est, pour 20 cm^3 de solution normale, de l'ordre de 8 jours en marche continue. L'intensité subit des variations analogues à celles que nous avons décrites précédemment dans l'expérience du picrate avec une croissance, puis une décroissance. Il a

été nécessaire de surveiller cette intensité pour éviter un trop grand échauffement de l'électrolyte provoqué par une forte densité de courant. On doit en outre maintenir le niveau liquide dans la partie contenant l'eau pure où le niveau baisse puisqu'une partie de l'eau se dissocie en ions qui produisent un dégagement gazeux.

3° Récolte du précipité. — Lorsque l'intensité a décru, on vide le compartiment anodique et on vérifie que celui-ci ne contient plus de magnésium, ensuite on remplit tout le tube d'eau, produisant ainsi une sorte de lavage électrolytique du précipité par passage du courant d'une demi-heure à une heure.

Le précipité est recueilli à ce moment, le compartiment est rincé très soigneusement et les eaux de lavage jointes au précipité et à la première eau qui le contient.

Dans le cas du magnésium, certaines expériences n'ont pu être quantitatives, car des cristaux d'aspect pyramidal se sont collés aux parois du tube et sont très difficiles à enlever sans perte.

Ce cas ne s'est présenté que deux fois sur une douzaine d'essais.

L'expérience ainsi conduite pour le sulfate de magnésium a été reproduite de la même manière pour tous les sels des métaux étudiés.

Cas d'un oxyde acide. — Dans le cas où l'oxyde acide nous intéressait et où nous avons électrolysé un sel alcalin de cet acide, l'anode plonge alors du côté du tube de large section, ce qui nous a permis d'y recueillir le précipité formé absolument comme lorsqu'il s'agit d'un hydroxyde basique.

C. — Traitement préliminaire des produits recueillis

Le produit obtenu à l'une ou l'autre électrode doit être ensuite examiné par divers moyens.

Le produit précipité, à la cathode par exemple, est entraîné avec la solution contenue dans le compartiment cathodique et de l'eau de rinçage. Il est lavé plusieurs fois à l'eau distillée froide tandis qu'on l'essore sur un creuset de verre fritté.

Séchage. — Le produit est mis en dessiccateur à anhydride phosphorique : d'abord dessiccateur ordinaire, puis à vide de la trompe à eau.

Le produit est laissé dans ce vide à froid jusqu'à poids constant.

Vérification de pureté. — Elle a porté dans toutes les expériences sur le produit lui-même et aussi sur le liquide au sein duquel il se forme. Par exemple : l'hydroxyde de nickel a été remis en solution chlorhydrique et dosé par la diméthylglyoxime, dosage qui a montré que le produit obtenu était effectivement de l'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$.

En même temps, la solution surnageant le précipité était soumise à l'action du chlorure de baryum après concentration, ceci afin d'y précipiter, le cas échéant, l'ion sulfurique.

L'absence de cet ion dans le compartiment cathodique tendait à prouver qu'il n'en était pas apparu lors de l'électrolyse dans cette partie remplie d'eau pure. Par suite, la pureté du produit paraît garantie rien que par cette vérification.

Pour chaque produit, les dosages classiques employés seront indiqués.

D. — Expériences quantitatives

1° Volumétrie — La décoloration totale du compartiment cathodique dans l'expérience précédemment décrite du picrate prouvait déjà que l'électrolyse était complète, puisque l'ion picrique colore ses solutions même en quantités extrêmement faibles.

Nous avons cependant voulu vérifier précisément ce fait. L'ion K^+ a été de nouveau choisi ; en effet, la base correspondante est soluble, facile à titrer ; le sel électrolysé a été le sulfate de potassium ce qui nous permettait de doser également l'anion facilement.

Nous avons pris à peu près l'équivalent électrolytique de sulfate, soit la même quantité d'ion potassium que dans le cas du picrate.

Nous pouvions ainsi prévoir approximativement le temps que durerait l'opération. Il était préférable de le choisir assez court et d'obtenir une solution de potasse peu concentrée pour éviter la carbonatation par l'anhydride carbonique de l'air.

La solution de sulfate de potassium a été introduite à la cathode dans l'appareil contenant de l'eau pure bouillie.

Nous avons conduit l'expérience en évitant un grand échauffement du tube, soit en maintenant une puissance de 4 watts environ.

Pour l'intensité on a observé une variation analogue à celle de l'expérience précédente : étant, au début, de 0,2 milliampère, sous une tension de 2 000 volts, elle croît jusqu'à 10 milliampères sous 400 volts. A cette époque, tout l'appareil est rempli de solution par la migration des ions acides SO_4^{--} vers l'anode.

Ensuite, l'intensité décroît pour atteindre une valeur de moins de 0,5 milliampère. Lorsque cette valeur de l'intensité a été observée, la partie centrale du tube était très chaude ; le temps pendant lequel s'était poursuivie l'électrolyse correspondait à celui qui avait été nécessaire à électrolyser le picrate de potassium.

Les deux colonnes liquides, anodique et cathodique, purent alors être recueillies séparément pour nous assurer que l'électrolyse était totale.

Pour cela, on ouvre le robinet supérieur, doucement, ce qui a pour effet de couper la colonne liquide en son milieu, dans la partie eau pure ; ensuite le robinet inférieur (côté anode) est ouvert au-dessus d'un bécher,

le liquide s'écoule ; cette portion de tube est alors rincée plusieurs fois en ne faisant remonter l'eau versée que jusqu'à la courbure du siphon.

La fraction obtenue était donc constituée par la colonne liquide anodique, additionnée d'une partie de la colonne centrale d'eau pure et des eaux de lavage.

Le reste du liquide, partie cathodique, a été versé dans un deuxième bécher, accompagné d'eaux de rinçages plusieurs fois répétés.

Nous avons dosé chacune des parties recueillies en présence d'hélianthine et respectivement, par l'acide sulfurique et la soude ; nos résultats ont été très proches de la théorie, puisque les écarts étaient de 1 o/o avec celle-ci, et probablement dus à la manipulation un peu délicate.

L'expérience renouvelée a permis d'obtenir des résultats analogues.

Solution N/10 de SO_4H_2 introduite	SO_4H_2 N/10 dosage cathodique	HOK N/10 dosage anodique
7,5 cm³	7,45 cm³	7,40 cm³
15 »	14,95 »	14,95 »
15 »	15 »	14,90 »

2° Gravimétrie. — Si au lieu de prendre un cathion dont la base est soluble comme le potassium, nous nous adressons à un cathion dont l'hydroxyde basique correspondant est insoluble dans l'eau, nous pourrons faire une vérification gravimétrique.

Une de nos premières vérifications a porté sur l'hydroxyde de nickel : le sulfate de nickel a été électrolysé dans le même appareil que celui du sulfate de potassium et le précipité recueilli dans la partie large, employée comme compartiment cathodique. La solution à électrolyser a été introduite du côté de l'anode.

A la fin de l'expérience, conduite comme précédemment, nous avons commencé par éliminer le compartiment anodique, en ouvrant successivement les deux robinets supérieur et inférieur. Le compartiment cathodique, solution surnageante et précipité, a été tout entier recueilli dans un bécher après un rinçage soigné du tube.

Nous avons conservé ce précipité jusqu'à poids constant dans le vide en présence d'anhydride phosphorique, puis nous l'avons séché également à poids constant à l'étuve maintenue à 96° (14). On a, alors, suivant la théorie : $Ni(OH)_2$ et les poids obtenus lors de nos expériences concordaient avec la quantité de solution à électrolyser. La calcination du précipité sec a bien donné la perte théorique d'eau pour passer de l'hydroxyde à l'oxyde NiO. Un dosage de cet oxyde nous a fourni ensuite une preuve de sa pureté.

D'autres précipités nous ont servi à vérifier le caractère quantitatif de nos expériences.

Ce sont ceux de glucine et de magnésie.

Pour la magnésie, nous avons eu recours à une méthode mixte et à une double vérification ; c'est-à-dire que le précipité recueilli à la cathode et convenablement séché a fait l'objet d'une pesée tandis que la solution sulfurique de l'anode était dosée volumétriquement.

Autres essais. — Nous avions commencé par faire une première série d'expériences dans lesquelles la liqueur à électrolyser était introduite du côté cathodique : les ions magnésium sont alors précipités en magnésie hydratée au sein de la solution de sulfate ; c'est un passage convenablement long du courant qui entraîne les ions SO_4^{--} jusqu'à l'anode.

Nous avons fait la preuve de cette complète élimination en obtenant une réaction négative au chlorure de baryum avec la solution surnageant le précipité de magnésie.

Dans la solution anodique soigneusement recueillie, le phosphate ammoniaco-magnésien n'a pas précipité, ce qui montre qu'aucun ion magnésien n'y a été entraîné.

La méthode précédemment décrite où la solution à électrolyser arrive dans le vase à électrolyse du côté opposé à la cathode est cependant préférable puisque aucun autre ion que l'anion à précipiter n'apparaît dans le compartiment correspondant et qu'il ne faut, par conséquent, pas en éliminer.

Selon ces résultats, donnés par des méthodes assez diverses et dans différents cas, nous pouvons affirmer que notre procédé électrolytique aboutit à une séparation quantitative des ions du sel dont la solution est électrolysée.

III. — ÉTUDE DES PRODUITS D'ÉLECTROLYSE

A. — Méthodes utilisées

Les produits recueillis à la fin de l'électrolyse sont soumis à diverses observations.

Nous poursuivons deux buts essentiels :

a) Etude du comportement thermique : après séchage du produit, un chauffage dans diverses conditions provoque sa déshydratation et parfois une décomposition ; dans certains cas l'analyse thermique montre des transformations.

b) Examen de la structure du produit préparé et observations des transformations éventuelles de cette structure lorsqu'elles ont été révélées par l'analyse thermique.

Les diverses techniques employées sont connues ; elles seront décrites rapidement avant d'exposer les résultats qu'elles nous ont permis d'atteindre.

Etude thermique

1° Thermobalance. — Son principe est d'enregistrer les variations de poids d'un produit chauffé suivant une certaine loi, en fonction du temps et, à l'aide d'observations parallèles, en fonction de la température.

L'idée d'une telle réalisation est due à Guichard, elle a été mise au point par M. Chévenard.

L'appareil comprend : un four, une balance, un système enregistreur.

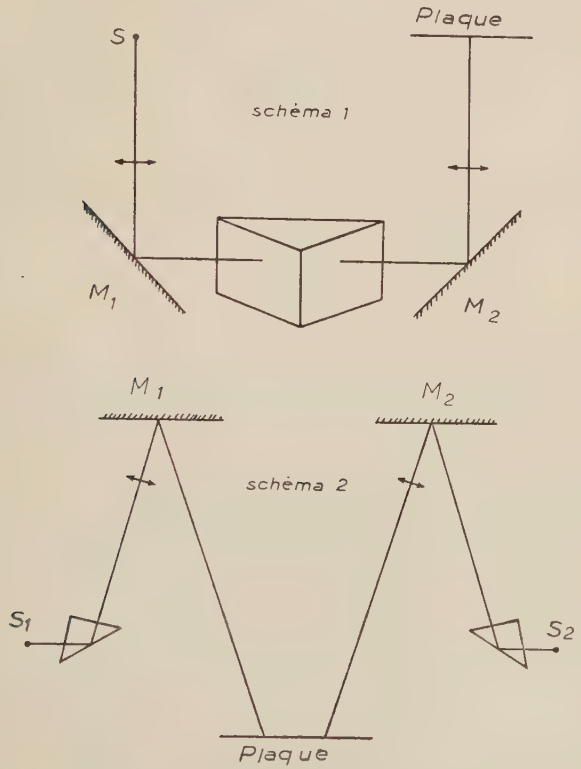


Fig. 5. — Dispositif d'analyse thermique différentielle classique (schéma 1) et modifié par M. Fouretier (schéma 2).

La température est notée le long de la courbe variation de masse en fonction du temps par des tirets marqués à des températures connues au moyen d'un couple thermoélectrique.

La température croît suivant diverses allures. On peut enregistrer les

variations de poids depuis la température ordinaire jusqu'au delà de 1 000°.

Il est parfois intéressant de faire un chauffage isotherme de certains corps ; dans ce cas, la température est maintenue à une valeur choisie par l'intermédiaire du régulateur.

Le corps obtenu peut être trempé et recueilli.

2° Chauffage sans enregistrement. — Pour le simple séchage des produits une étuve électrique à régulateur est employée.

Pour observer l'action de la chaleur — qui est dans la plupart des cas une déshydratation — le corps est maintenu jusqu'à poids constant à des températures successives, soit dans l'air, soit dans le vide.

3° Analyse thermique. — Le dispositif utilisé est celui de Saladin-Le Châtelier, dit galvanomètre double enregistreur.

Il donne les différences de température existant au cours d'un chauffage entre le corps examiné et le corps de référence (alumine fondue).

Nous avons employé également un dispositif imaginé par M. Fouretier (17). Les deux montages sont comparés dans la figure 5.

Structure

Spectres de rayons X. — La méthode utilisée est celle de Debye-Scherrer. Les produits à étudier sont placés dans de fins tubes de verre (0,3 à 0,4 mm. de diamètre) après avoir été bien pulvérisés.

On utilise le rayonnement K_α du cuivre ($\lambda = 1{,}537$ Å) émis par l'anticathode, celle-ci émet simultanément une raie K_β ($\lambda = 1{,}388$ Å) qui est arrêtée par un filtre convenable de nickel.

Le régime du tube est : 10 milliampères sous 35 000 volts. Le faisceau étroit nécessaire est obtenu grâce à un collimateur.

Emploi du monochromateur de Guinier. — Les spectres obtenus par la méthode Debye-Scherrer présentent un fond continu qui gêne leur observation. La méthode de Guinier en l'éliminant permet de longs temps de pose sans augmentation du voile. Les raies sont donc très nettes.

La préparation est placée sur une pellicule sans gélatine, elle est recouverte de collodion. Cette méthode permet une plus grosse prise d'essai, donc un meilleur résultat si le produit n'est pas parfaitement homogène.

L'essentiel de la méthode est la réalisation d'un faisceau convergent de rayons X monochromatique intense. La diffraction de tous rayonnements de longueur d'onde différente de K_α est empêchée et ce même s'ils sont extrêmement voisins.

Les raies K_{α_1} et K_{α_2} qui composent K_α ne sont pas séparées.

Le faisceau de rayons X utilisé est large. Il est diffracté par le monochromateur, qui est une lame de quartz taillée et courbée suivant la technique de Johanson. Cette lame est orientée de façon que, pour la longueur d'onde K_α, on ait une focalisation du faisceau réfléchi : après la diffraction le faisceau incident complexe et divergent est transformé en un faisceau monochromatique convergent.

La position de la chambre demande un réglage soigné. Le dispositif employé est celui de Seemann-Bohlin ; le foyer du faisceau diffracté est ainsi à la surface de la chambre ; on y a placé aussi la préparation que les rayons X traversent avant focalisation (méthode de transmission).

Microphotomètre enregistreur. — Dans certains cas, les résultats donnés par les spectres de rayons X sont traduits en courbes par emploi d'un microphotomètre.

B. — Résultats

Les produits obtenus électrolytiquement, comme nous venons de le décrire, ont été soumis à des études au moyen des techniques préalablement citées.

Avant de relater nos observations, nous voudrions faire remarquer :

la nécessité d'employer des sels très purs dans l'électrolyse, sinon les impuretés précipiteraient en même temps que l'oxyde désiré ; notre méthode est un procédé de préparation de produit et non de séparation des ions ;

la non-généralité de la méthode ; elle est simple ; elle donne des corps extrêmement purs, mais ne permet pas d'obtenir tous les oxydes puisque, comme nous le signalions précédemment, dans certains cas la précipitation d'oxyde se double d'un dépôt métallique ;

enfin, quelques oxydes n'ont pu être étudiés parce qu'ils ne précipitaient que de façon peu abondante et qu'il était matériellement impossible de les étudier en si petites quantités (cas du zirconium).

Nous avons électrolysé dans notre appareil, d'une part, les sels des métaux suivants :

Aluminium
Glucinium
Magnésium
Nickel
Chrome
Zirconium
Thorium
Uranium

Hydroxydes obtenus sans dépôt métallique.

Argent
Cadmium
Plomb
Mercure
Fer
Cuivre
Zinc
} Dépôt métallique.

Et, d'autre part, les sels alcalins des acides :

tungstique,
vanadique.

L'acide tungstique a été étudié mais l'acide vanadique se présente, à l'anode, sous une forme colloïdale dont nous ne rapporterons pas l'étude ici.

Aluminium

1° Nous avons employé le nitrate d'aluminium en solution N environ.

Caractéristiques de l'électrolyse au cours du temps.

Temps	Tension	Intensité	Sol. N
2 heures	400 volts	3 mA.	
7 jours	200 »	20 »	25 cm³
17 »	700 »	2 »	

Ces observations concernent une expérience conduite jusqu'à une élimination totale des ions Al^{+++} dans le compartiment anodique.

Le précipité blanc forme autour de la cathode, au début de l'expérience, une suspension d'aspect gélatineux, opalescente. Ensuite le précipité se dépose peu à peu au fond du tube pour une partie et s'accroche à la cathode en masse compacte, pour une autre.

Lorsqu'on recueille ce précipité sur verre fritté après l'avoir laissé décanter, il passe à travers le filtre si l'électrolyse n'a pas été poursuivie pendant un temps assez long. Dans le cas d'électrolyse complète, la liqueur qui filtre est limpide et le précipité se décante très rapidement.

La liqueur surnageant le précipité dans le compartiment cathodique est exempte de toute trace d'ion NO_3^- comme nous l'avons vérifié.

Le précipité soigneusement séché dans le vide à poids constant présente par chauffage la perte théorique pour passer de $Al(OH)_3$ à Al_2O_3.

Examiné aux rayons X il présente une structure cristalline que nous avons comparée à celle d'une gibbsite naturelle ($Al_2O_3 . {}_3H_2O$) monoclinique (Collection de l'Ecole des Mines . Elles sont identiques.

L'existence de cette structure pour notre produit est à souligner si l'on considère la difficulté et la longueur des manipulations qu'ont indiquées différents auteurs pour obtenir l'alumine hydratée cristallisée (3) (18) (19) (20) (21).

Milligan (22) (23) et après lui Travers et Clause (24) considèrent que l'alumine hydratée précipitée est constituée par de fins cristaux de bœhmite ou $Al_2O_3 . H_2O\gamma$ imprégnés d'eau. Ce précipité a l'aspect d'un gel et ne donne que des anneaux diffus sur des spectres de rayons X. Par « vieillissement » de ce précipité dans la solution, on obtient en milieu alcalin et surtout à chaud une transformation lente en trihydrate $Al_2O_3 . {}_3H_2O$ ou bæyérite.

Le passage du courant produirait donc dans l'eau pure et à froid un effet comparable à celui du « vieillissement » observé par les auteurs cités.

Etude thermique. — *a*) Le produit séché à poids constant dans le vide est maintenu à l'étuve 105° jusqu'à poids constant également : il y subit une faible perte, soit 0,5 o/o.

On arrive ainsi à un produit dont les raies sont moins floues sur le spectre X que celles du produit séché à froid.

b) L'alumine séchée dans le vide à froid a été soumise à l'analyse thermogravimétrique.

A l'allure de chauffe employée, il faut atteindre 900° pour avoir une déshydratation totale de l'alumine (fig. 6).

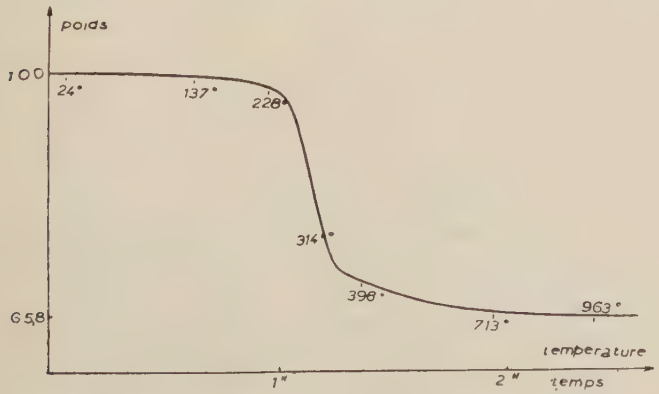


Fig. 6. — Étude thermogravimétrique : courbe de $Al(OH)_3$.

Le produit résultant est l'alumine anhydre Al_2O_3 contrôlée par son spectre de rayons X (structure hexagonale).

L'analogie cristalline avec la gibbsite se complète par une analogie dans la déshydratation (fig. 7).

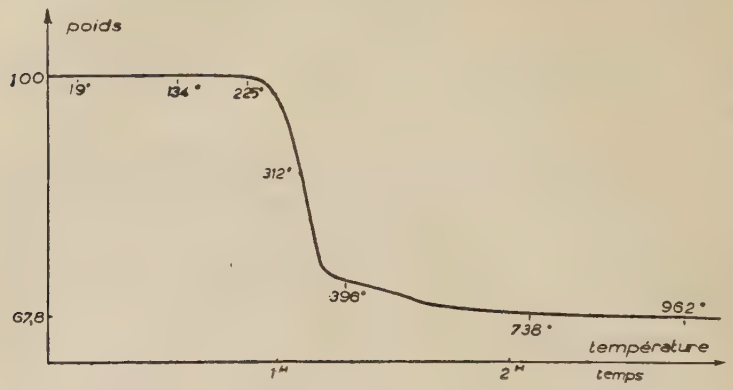


Fig. 7. — Étude thermogravimétrique : courbe de la gibbsite naturelle.

Un chauffage analogue au précédent effectué sur l'alumine que nous avons obtenue et suivi d'une trempe à 380°, immédiatement après la descente rapide, nous a donné un produit ayant déjà le spectre de l'alumine anhydre. En ce point, la déshydratation a été poursuivie jusqu'au point correspondant à la composition $Al_2O_3.H_2O$, de plus la courbe présente un changement de pente, aussi espérions-nous trouver le spectre du monohydrate.

Travers et Clause affirment qu'il se forme comme produit intermédiaire de la déshydratation de l'hydroxyde en présence de vapeur d'eau (24).

Michaud l'a observé à 300° au cours de la calcination du trihydrate (25).

D'autre part, Huttig l'a obtenu en chauffant à 370° en tube scellé de la bæyérite (26).

Cependant, dans nos conditions expérimentales, nous n'avons pu marquer ce stade de la décomposition.

2° Nous avons poursuivi une deuxième série d'expériences où nous électrolysions une solution d'aluminate de potassium introduite côté cathode.

Le précipité obtenu, blanc et un peu gélatineux, était déposé sous l'anode. La solution surnageante avait un *p*H de 3,5.

Nous n'avons pu prolonger de telles expériences car la solution d'aluminate précipitait au bout de quelques jours, côté cathode, par hydrolyse.

Le précipité recueilli à l'anode avait le même spectre de rayons X (gibbsite) que celui obtenu dans les expériences avec le nitrate d'aluminium.

Préparation de la solution d'aluminate. — 1° Précipitation d'une liqueur titrée de nitrate d'Al par la quantité théorique de potasse N.

2° Lavage très soigné du précipité (centrifugations) pour éliminer les ions nitrique et potassium.

3° Redissolution du précipité par la potasse. On a préalablement étudié la précipitation et la redissolution de l'alumine en fonction du *p*H.

Résultats.

L'alumine hydratée $Al(OH)_3$ cristallisée de manière analogue à la gibbsite naturelle a été obtenue :

1° A la cathode, par électrolyse de nitrate d'aluminium.

2° A l'anode, par électrolyse d'aluminate de sodium.

Sa déshydratation se présente de même manière que celle de la gibbsite sans composé intermédiaire visible dans nos conditions d'expérience.

MAGNÉSIUM

L'électrolyse du sulfate de magnésium conduite de la manière décrite précédemment est quantitative.

Caractéristiques en fonction du temps.

Temps	Tension	Intensité	Sol. N
45 minutes	2 000 volts	1,2 mA.	20 cm³
3 jours	100 »	40 »	
7 »	1 400 »	6 »	
30 minutes	800 volts	0,8 mA.	25 cm³
6 jours	200 »	20 »	
14 »	800 »	1,6 »	

Ces expériences ont été prolongées jusqu'à élimination complète de l'ion Mg^{++} du côté anodique.

Le précipité blanc commence à se former en fines aiguilles transparentes et se transforme presque aussitôt en masse compacte qui se rassemble sur la cathode et y est fixée solidement comme le montre la photographie qu'il a été possible d'en prendre.

Le précipité se rassemble aussi parfois dans le fond du tube sous la cathode, il est facilement recueilli et filtré.

La solution cathodique ne contient aucune trace d'ion sulfurique.

Le précipité séché dans le vide à froid a la composition théorique de $Mg(OH)_2$.

Son spectre de rayons X comporte les mêmes raies que celles données par une brucite précipitée à chaud par l'ammoniaque et soigneusement lavée (structure trigonale).

Nous avons observé le comportement thermique de cette magnésie hydratée, obtenue cristallisée à froid, fait à signaler. Une étude récente d'un précipité cristallin d'hydroxyde de magnésium a été faite par Nikolaev (27).

Étude thermique. — 1° *Chauffage continu et enregistrement.* — On observe un palier (fig. 8) suivi d'une perte brusque entre 340° et

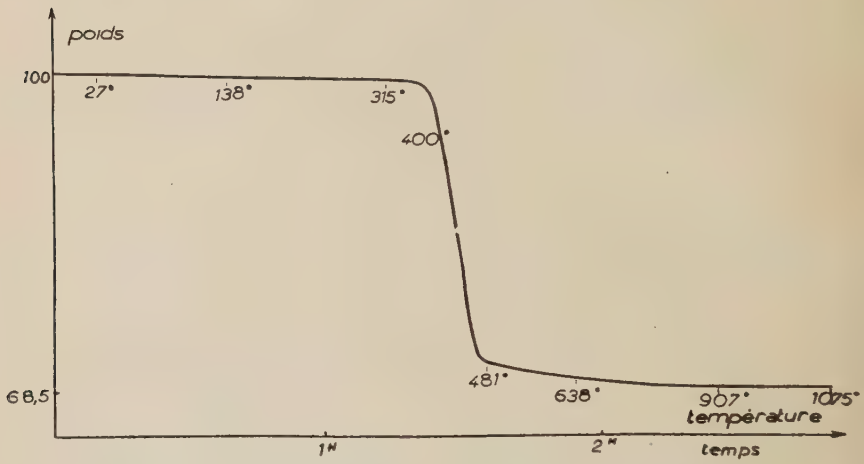


Fig. 8. — Étude thermogravimétrique : courbe de $Mg(OH)_2$.

475°, correspondant à 28,1 o/o et une fin de déshydratation plus lente se poursuivant jusque vers 1 000°.

La perte totale est 30,9 o/o alors que 31,03 o/o correspondent à la perte théorique pour passer à MgO.

Le spectre du produit final est celui de MgO cubique.

2° *Chauffage par palier dans le vide* P_2O_5. — Le départ d'eau lent à 100° est très rapide jusqu'à 370° pour se ralentir ensuite. Il est terminé à 500°.

Le produit obtenu présente le même spectre X que le produit chauffé à l'air.

Résultats.

L'électrolyse du sulfate de magnésium à froid permet d'obtenir l'hydroxyde $Mg(OH)_2$ cristallisé.

Sa déshydratation dans l'air et dans le vide se fait d'une manière continue, à température plus basse dans le deuxième cas.

Glucinium

L'électrolyse du sulfate de glucinium a été faite sur une solution environ N/10 préparée à partir de sels divers de glucinium impurs.

Obtention d'une solution de sulfate de glucinium pur. — 1° Attaque chlorhydrique des sels au bain de sable.

2° Addition d'eau et ébullition pour hydrolyser le fer, impureté principale, filtration.

3° Précipitation par l'ammoniaque en excès de la glucine, dans un grand volume liquide.

4° Redissolution du précipité précédent par un barbotage continu de gaz carbonique pendant plusieurs jours avec maintien de l'excès d'ammoniaque.

5° Précipitation de la solution filtrée par ébullition qui détruit le carbonate basique, on obtient le carbonate de glucinium qui est essoré et soigneusement lavé.

6° Le carbonate séché en léger excès est attaqué par l'acide sulfurique et la solution de sulfate dosée.

Caractéristiques d'une électrolyse.

Temps	Tension	Intensité	Sol. N/10
2 heures	800 volts	8 mA.	
6 jours	300 »	10 »	25 cm³
11 »	600 »	2 »	

Le précipité blanc a un aspect léger et gélatineux, il est rassemblé autour de la cathode, puis avec le temps, il s'accroche à celle-ci et prend un aspect moins volumineux tout en se déposant peu à peu au fond du tube.

La solution obtenue par filtration de ce précipité sur verre fritté était limpide.

Comparaison de glucines précipitées de diverses manières. — a) *Cristallisation.* — Le précipité présente une cristallisation assez nette. Cette cristallisation est analogue à celle de la glucine hydratée $Gl(OH)_2$ dite normale (28) qui est obtenue par précipitation et redissolution d'un sel de glucinium dans la potasse et ensuite précipitation de la glucine à ébullition.

Le précipité obtenu par action à chaud d'une base (alcali ou ammoniaque) sur un sel de glucinium est gélatineux et amorphe, comme nous l'avons constaté après divers auteurs (29). C'est la glucine β.

b) *Comportement thermique.* — Nous avons soumis les trois produits à l'action continue de la chaleur dans le four de la thermobalance de Chévenard.

1° *Glucine hydratée obtenue par électrolyse* (fig. 9). — Elle n'a pas perdu tout à fait son eau d'humidité par le séchage sous vide, à froid,

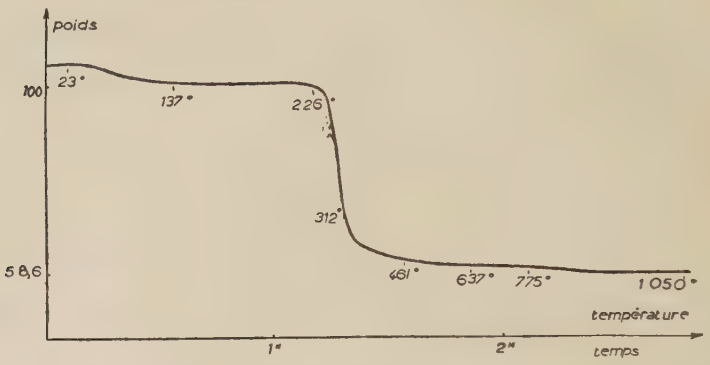


Fig. 9. — Étude thermogravimétrique : courbe de la glucine électrolytique.

elle est stable entre 150° et 210° puis se décompose et ce, avec grande rapidité, de 230° à 350°, la déshydratation s'achève lentement ensuite jusqu'à 900°.

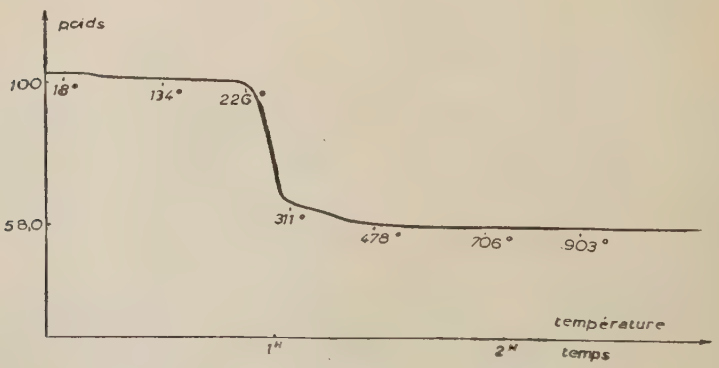


Fig. 10. — Étude thermogravimétrique : courbe de la glucine normale.

2° *Glucine hydratée dite normale* (fig. 10). — Se comporte de la même manière que le produit d'électrolyse. La déshydratation semble se terminer un peu plus tôt, soit vers 700°.

3° *Hydroxyde gélatineux* (β) (fig. 11). — La perte est à peu près continue depuis la température ordinaire avec quelques changements de pente ; la perte la plus brutale est située environ dans la même zone de température que pour les deux produits précédents. La déshydratation se poursuit jusqu'à 900°.

Les résultats sont analogues à ceux de Van Bemmelen (29).

Si l'on chauffe à poids constant cette glucine gélatineuse à 100°, la courbe thermogravimétrique est modifiée dans sa première partie, avant 150°. Le séchage à l'étuve a enlevé une grande partie de l'eau d'humidité.

Ce changement d'aspect de la courbe qui ensuite est si comparable à celle de la glucine cristallisée, nous a conduite aux essais suivants.

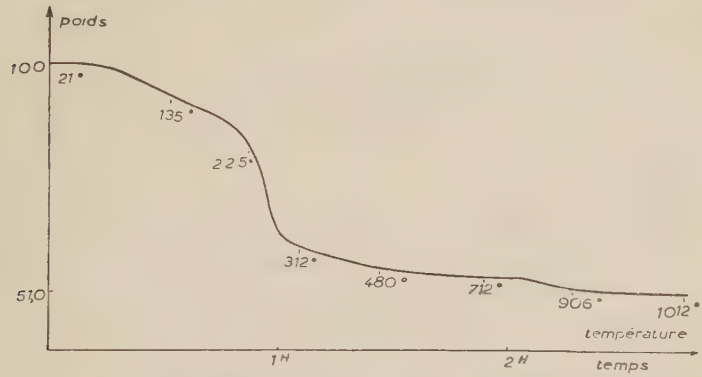


Fig. 11. — Étude thermogravimétrique : courbe de la glucine gélatineuse β.

c) *Transformations.* — 1° Nous avons essayé de passer à la glucine hydratée normale à partir de la gélatineuse β qui est $Gl(OH)_2$ + aq. indéterminée.

Le produit séché dans le vide ne présente, comme nous l'avons dit, aucune interférence visible sur le spectre de rayons X.

Si on sèche ce produit, à poids constant, à l'étuve 100°, on peut distinguer deux anneaux très flous qui sont à peine plus affinés après séchage à 150° à poids constant.

Le produit est maintenu ensuite à 180° jusqu'à poids constant : le premier anneau est toujours flou mais dans le deuxième on distingue trois raies qui appartiennent au réseau de la glucine anhydre. Par conséquent, le chauffage prolongé de la glucine gélatineuse n'amène pas une cristallisation de celle-ci.

Si l'on se reporte à la figure 11, courbe de déshydratation de la glucine β gélatineuse, on observe un point anguleux à 180°, c'est pour

cela que nous avions choisi cette température. D'après le spectre du produit maintenu à cette température, on peut admettre que l'eau d'humidité absorbée par le précipité s'élimine d'abord, puis la déshydratation intime commence correspondant à une pente plus rapide de la courbe et à l'apparition de la structure anhydre.

En mesurant la perte de poids correspondant à la partie de courbe comprise entre la température 180° et la fin, on retrouve d'ailleurs une quantité telle qu'on pourrait admettre avoir en ce point la composition $Gl(OH)_2$.

2° Au cours de la déshydratation d'une glucine cristallisée, opérant dans la thermobalance, une trempe a été effectuée sur le produit à 320°, moment où l'allure de la courbe change pour devenir moins rapide. Le spectre de rayons X obtenu sur ce produit est celui de GlO encore un peu flou mais très caractérisé, n'indiquant l'apparition d'aucun composé intermédiaire.

L'ensemble de ces constatations permet de penser que dès le début de la déshydratation de l'hydroxyde sa structure est détruite pour être remplacée par celle de l'oxyde formé progressivement, dans nos conditions de chauffage.

Chauffage dans le vide de la glucine électrolytique. — Le départ de l'eau de constitution est très rapide à 150° et 200°, il se ralentit ensuite et se termine à 450°. Le poids reste constant si l'on augmente la température jusqu'à 600°.

Résultats.

Nous avons été amenée à préparer du sulfate de glucinium pur. La glucine hydratée $Gl(OH)_2$ obtenue est cristallisée.

Sa déshydratation a été étudiée parallèlement à celle de glucines précipitées dans d'autres conditions.

Nous n'avons pu réussir à produire la cristallisation de la glucine dite gélatineuse.

Nickel

L'électrolyse du sulfate de nickel a été longuement étudiée par M. Nicol (14).

Les conditions de ces électrolyses étaient sensiblement différentes des nôtres, puisque la solution utilisée baignait à la fois anode et cathode.

C'est en solution diluée : N/10 que l'on obtient alors un précipité d'hydroxyde sans dépôt de nickel. Nous avons obtenu en prenant 20 cm^3 d'une solution de sulfate de nickel normale et la cathode plongeant dans l'eau pure, le seul hydroxyde de nickel.

Caractéristiques de l'électrolyse au cours du temps.

Temps	Tension	Intensité	Sol. N
Début	2 000 volts	0,1 mA.	
2 jours	300 »	2,5 »	20 cm³
7 »	2 000 »	2	

Le précipité se forme très rapidement ; il est d'abord d'un vert extrêmement pâle, presque blanc et reste en suspension, il se dépose ensuite au fond du tube et paraît vert plus soutenu.

Ce produit recueilli à la fin de l'électrolyse est facile à filtrer par décantation, le filtrat est limpide. On sait qu'il est en général difficile de filtrer et de laver un hydroxyde de nickel, produit très gélatineux.

La solution cathodique était exempte de toute trace de SO_4.

D'après M. Nicol, l'hydroxyde de nickel séché à 96° ne s'altère pas. Notre précipité ainsi traité a été ensuite calciné et sa perte de poids a été conforme à la perte théorique pour passer de l'hydroxyde $Ni(OH)_2$ à l'oxyde NiO, soit 19,4 o/o.

Le produit séché dans le vide à froid et examiné aux rayons X était cristallisé (structure rhomboédrique).

Son *comportement thermique* a été étudié de deux façons :

1° *Chauffage continu* à la thermobalance du produit séché à froid ; la courbe indique successivement : une perte lente jusqu'à environ 190°,

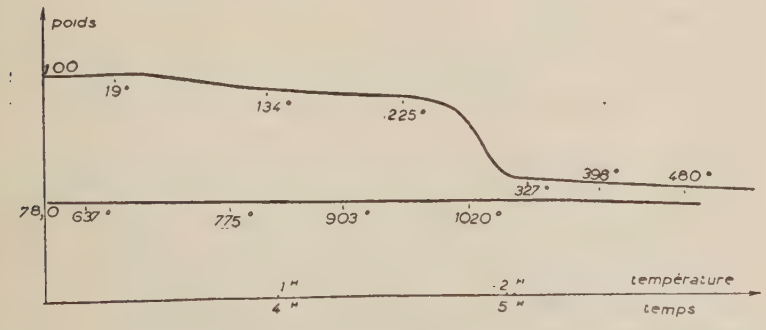


Fig. 12. — Étude thermogravimétrique : courbe de l'hydroxyde de nickel.

un palier incliné entre cette température et 250°, ensuite un départ rapide d'eau suivi d'une perte plus lente continuant jusqu'à 770°, enfin un palier horizontal (fig. 12).

2° *Chauffage par paliers*, dans le vide P_2O_5. Le départ d'eau est

très important à 200°, plus faible ensuite et tout à fait terminé à 500°.

Dans les deux cas, le produit obtenu est noir brillant et possède la même cristallisation cubique, c'est l'oxyde NiO.

Résultats.

L'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$ est cristallisé. On a suivi sa déshydratation qui est continue dans l'air et dans le vide.

Uranium

1° Electrolyse. — Les sels d'uranium employés sont le nitrate ou le sulfate.

Les électrolyses ont été faites soit dans le vase habituel, soit avec un appareil en deux parties : tube en U prolongé par un siphon plongeant dans un grand récipient (de l'ordre de 3 000 cm^3 de capacité).

Les solutions de sels d'uranium sont très résistantes. Pendant toute la durée des électrolyses, on peut noter des tensions de plusieurs centaines de volts et des intensités ne dépassant pas 4 à 5 milliampères.

En employant l'appareil habituel, les observations sont les suivantes :

— après quelques heures de passage du courant, apparition d'un dépôt brun rouge translucide sur la cathode ;

— après 2 ou 3 jours d'électrolyse, le petit dépôt sur la cathode se modifie : il prend un aspect compact et jaune clair ;

— le précipité accroché à la cathode peut y augmenter en un amas jaune de forme irrégulière ou bien s'en décrocher au moins en partie et tomber au fond du vase.

On arrive très lentement à un dépôt un peu abondant. Par exemple pour recueillir 0,600 g. du produit (séché dans le vide à froid) il faut électrolyser une solution de nitrate d'uranium à 10 0/0 pendant 26 jours.

Dans le cas d'une grande conserve on a observé l'apparition d'un dépôt jaune sur la cathode et en même temps un trouble général du compartiment cathodique, trouble qui augmente peu à peu pendant 24 à 36 heures, puis disparaît par dépôt de la suspension au fond du vase.

On a alors en plus du dépôt compact sur la cathode un précipité pulvérulent dans le vase.

2° Etude thermique. — Le produit séché dans le vide à froid est, comme nous l'ont montré plusieurs vérifications, un hydroxyde d'uranium correspondant à la formule $UO_3.H_2O$.

Un séchage ultérieur à l'étuve 100° ne modifie pas la composition et la perte pour arriver à UO_3 est sensiblement la même.

Si l'on chauffe ce produit ensuite avec enregistrement de sa perte de

poids en fonction du temps, on obtient une courbe de déshydratation présentant plusieurs paliers (fig. 13).

L'eau part d'abord, d'une manière lente mais assez continue, puis plus rapidement vers 230°.

La déshydratation se fait donc rapidement à partir de 230° jus-

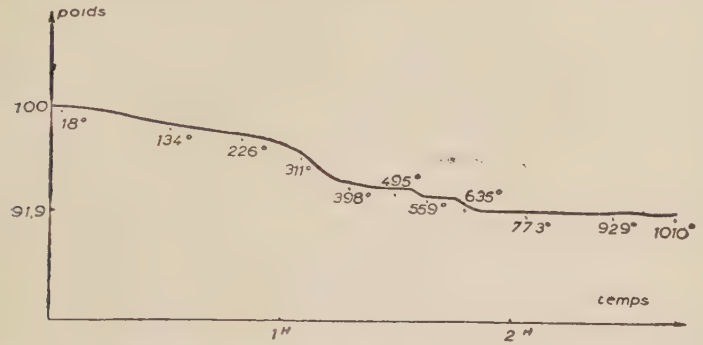


Fig. 13. — Etude thermogravimétrique : courbe de l'oxyde d'uranium hydraté.

qu'à 390° environ. A cette température débute un palier terminé à 520° par une perte de poids assez rapide.

Ensuite un palier plus court s'étend jusqu'à 615° où la dernière partie de la décomposition se fait. Le poids reste ensuite constant même pour un chauffage prolongé jusqu'à 1 000°.

Diverses trempes et isothermes nous ont montré avec l'aide des spectres de rayons X à quels produits nous avions affaire.

Le produit final est U_3O_8, vert olive, tel qu'on l'obtient à la calcination modérée de nombreux composés d'uranium.

Le palier se situant entre 390° et 520° correspond à UO_3 anhydre, orange et amorphe.

Quant au palier situé entre UO_3 et U_3O_8 il ne correspondait à aucun oxyde signalé et il a nécessité une étude particulière que nous allons retracer.

L'enregistrement du refroidissement montre l'irréversibilité de sa décomposition dans ces conditions.

L'allure générale de la décomposition du produit d'électrolyse s'est conservée avec ses divers accidents dans toutes nos thermobalances.

Structure. — Les spectres de produits ont été obtenus par la méthode Debye-Scherrer ordinaire au début de l'étude.

On a reconnu la structure orthorhombique caractéristique de U_3O_8 obtenu par d'autres voies (calcination à 800° de UO_3 préparé à partir de nitrate d'uranyle). Pour UO_3 : pas de raies; on pourra voir la courbe

microphotométrique correspondant à son spectre de rayons X (monochromateur) sur la figure 14, courbe I.

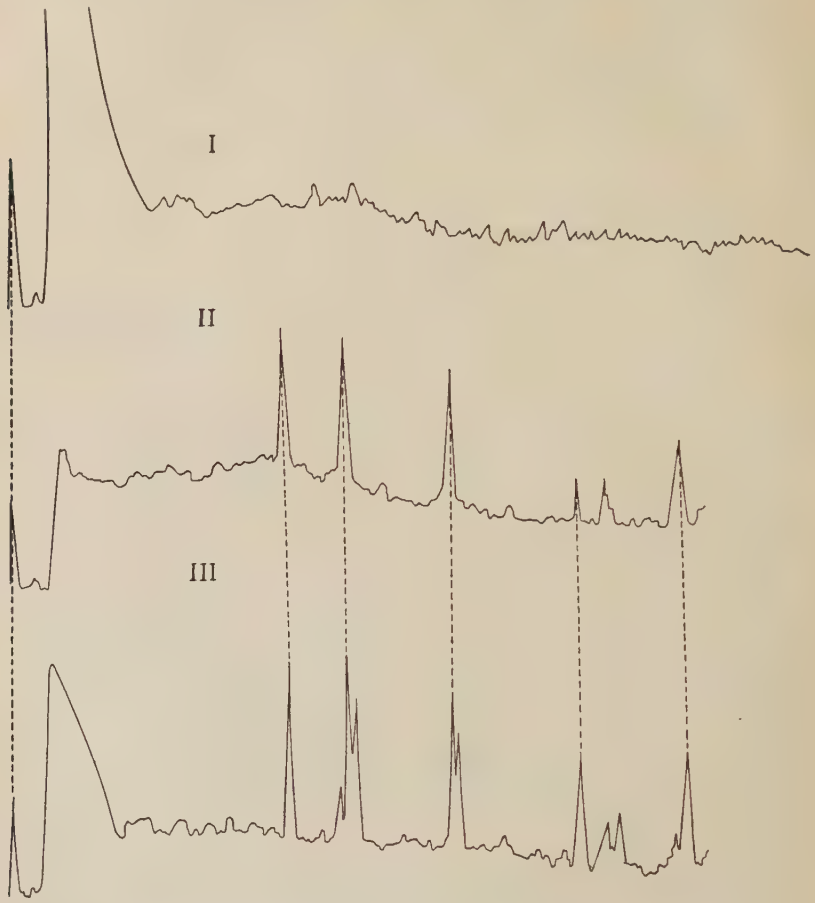


Fig. 14. — Enregistrements microphotométriques des spectres de rayons X de UO_3, de la solution solide $UO_{2,90}$ et de U_3O_8.

3° Etude de UO_3 et sa décomposition. — Nous avons employé au cours de cette étude le produit déshydraté, soit UO_3, correspondant sur nos premières courbes de thermobalances au palier 390°-520°.

L'essentiel de cette étude a déjà été publié (30). Nous l'avons poursuivie grâce aux conseils et à la collaboration de M. André Boullé, Chef de travaux à l'école des Mines.

Il fallait arriver à une explication de la décomposition en deux temps de l'oxyde UO_3.

Nous nous sommes adressés à l'analyse thermique différentielle classique. La courbe $\Delta\theta = f(\theta)$ comporte deux accidents en sens inverse qui sont irréversibles dans les conditions où l'on opère.

Etant donné que les accidents thermiques se plaçaient sensiblement aux mêmes températures que les deux étapes de la perte de poids sur la courbe thermogravimétrique, nous avons conjugué les deux techniques.

Emploi conjugué de la thermobalance et de l'analyse thermique. — Notre but était d'enregistrer simultanément les phénomènes

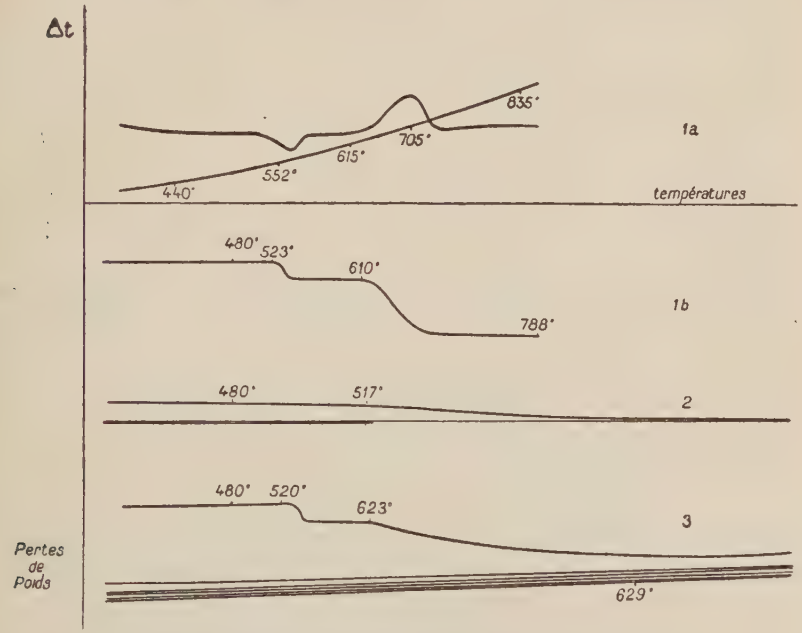


Fig. 15. — Étude par analyse thermique et thermogravimétrie de la décomposition de UO_3.

thermiques et la perte de poids, de voir leur correspondance et les conclusions à en tirer.

Dans le four de la thermobalance, se trouvait la cupule habituelle contenant une certaine quantité de UO_3 et à côté d'elle l'ensemble du dispositif d'analyse thermique.

Le dispositif enregistreur employé était celui de Fouretier.

Les résultats de cette expérience sont illustrés par les courbes de la figure 15 (1 *a* et 1 *b*), nous nous trouvons en présence de deux phénomènes :

1° à 520° : décomposition de UO_3 amorphe ; il apparaît un composé intermédiaire dont l'examen aux rayons X montre qu'il est cristallisé.

2° à 615° : décomposition du composé intermédiaire et modification de la structure.

Si nous considérons les pertes de poids, la première partie correspond à une perte de 0,61 o/o de UO_3 et la deuxième à 1,27 o/o.

Les phénomènes thermiques. — Afin d'étudier la réversibilité des phénomènes, nous avons recommencé l'analyse thermique en chauffant UO_3 jusqu'à 550°, c'est-à-dire légèrement au delà du fond du premier crochet. On a ensuite enregistré le refroidissement sans retrouver le phénomène. D'autre part le produit ainsi traité a été réchauffé jusqu'à 800° et n'a donné que le deuxième accident.

Chacun des phénomènes thermiques est donc irréversible dans les conditions où nous opérions.

D'autre part, on peut signaler le sens des phénomènes : le premier est endothermique, et le deuxième exothermique.

La structure. — Pour pouvoir préciser la manière dont se fait la décomposition de UO_3 nous avons varié les allures de chauffe à la thermobalance.

Nous cherchions à ralentir la décomposition pour faire des trempes pendant qu'elle se produirait et obtenir ainsi des produits à différents stades de l'évolution.

L'étude a porté d'une part, sur la formation du composé intermédiaire ; d'autre part, sur sa décomposition.

1° Pour ralentir la formation du composé intermédiaire nous avons choisi la température où celle-ci débute en allure de chauffe rapide : 519° et avons effectué un chauffage isotherme.

La décomposition se prolonge dans ces conditions d'une manière très progressive pendant 3 heures environ et ensuite si on maintient encore cette même température, la courbe revient sur elle-même (fig. 15, courbe 2).

La composition stable correspond à une perte de 0,57 o/o pour UO_3 analogue à celle observée en décomposition rapide.

Le palier 520°-615° existe toujours quel que soit le chauffage utilisé ; des essais d'isotherme 544° et 564° le conservent.

2° Le composé stable correspondant à ce palier a été aussi soumis à une décomposition lente.

C'est à 627° qu'un chauffage prolongé donne le résultat cherché : il faut 24 heures environ pour aboutir à U_3O_8 (fig. 15, courbe 3).

3° Les produits final (U_3O_8) et intermédiaire (palier 520°-615°) ont été soumis à l'examen par les rayons X (méthode du monochromateur de Guinier). Leur structure est identique mais on peut observer un dédoublement des raies dans le spectre de U_3O_8 (fig. 14, courbes II et III).

Ce dédoublement, montrant une modification de structure, est pro-

gressif, comme nous l'ont prouvé les spectres des produits obtenus par trempe au cours de la décomposition lente du composé intermédiaire.

Les produits obtenus par trempe pendant la décomposition lente de UO_3 présentent les raies du composé intermédiaire, mais d'abord peu intenses car le composé cristallisé se trouve probablement au milieu de la masse amorphe de UO_3.

Les spectres obtenus au cours de la formation du composé intermédiaire et ceux obtenus pendant sa décomposition présentent, en outre, une inversion d'intensité des raies des doublets.

Ces résultats nous ont amenés à penser qu'il existait une solution solide entre UO_3 et $U_3O_8(UO_{2,66})$, de composition $UO_{2,90}$ dont le domaine de stabilité serait représenté par le palier 520°-615°.

La même hypothèse avait été envisagée par Biltz et Müller (31) lors de leurs expériences de décomposition de UO_3 avec mesure de la tension d'oxygène car cette tension n'était pas fixe à une même température lors de décompositions isothermes en tube scellé préalablement vide d'air.

Lebeau (32) avait aussi fait cette remarque lors de la calcination de UO_3 au rouge sombre.

L'étude de la décomposition qui se présente, non pas comme une véritable dissociation mais comme un équilibre, nous a conduits à un essai de réoxydation de U_3O_8.

4° Réversibilité de la réaction : $_3UO_3 \rightleftarrows U_3O_8 + 1/2O_2$. — Lebeau avait déjà signalé la difficulté de fixer de l'oxygène sur un oxyde calciné à haute température (32).

Nous avons constaté ce fait sur U_3O_8 obtenu à 800° après les thermobalances ou analyses thermiques, en essayant de le réoxyder dans l'oxygène à 500°.

La solution solide ne peut pas non plus réabsorber d'oxygène dans diverses conditions.

Par contre, si on décompose UO_3 dans le vide à 450°, en renouvelant fréquemment la surface libre car le phénomène ne se produit qu'en surface, on aboutit à un produit vert olive assez clair. Cette décomposition dans le vide de UO_3 avait été signalée par Jolibois et Bossuet à 510° (33). Le taux de décomposition correspond à U_3O_8. La structure est celle de la solution solide.

Ce produit peut se réoxyder jusqu'à 50 o/o par rapport à UO_3 si on le maintient à 500° dans l'oxygène.

Il semble donc que la température d'obtention des produits joue un rôle sur leur faculté de se réoxyder.

Nous concluons à l'existence de deux structures pour U_3O_8 (fig. 16) : I, haute température ; II, basse température, permettant de distinguer un oxyde non réoxydable I et un autre réoxydable II dans certaines conditions.

Nous avons également chauffé dans le vide l'oxyde hydraté séché dans le vide à froid et obtenu par électrolyse. Nous l'avons fait pro-

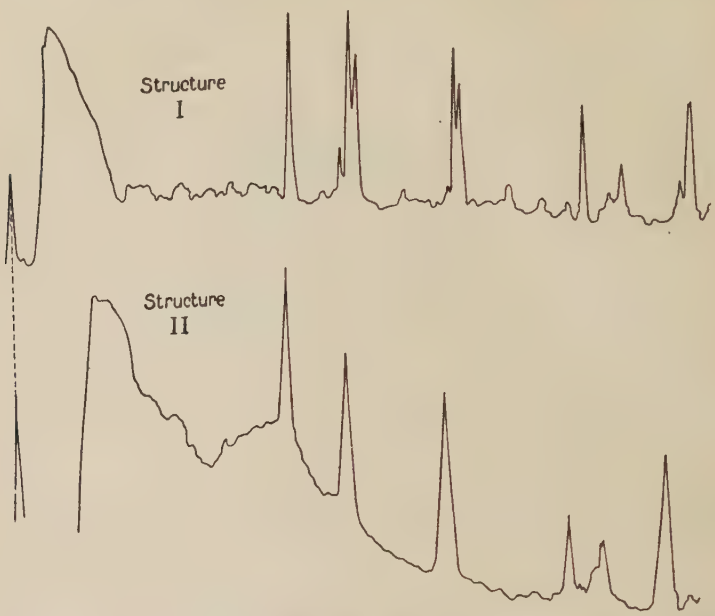


Fig. 16. — Enregistrements microphotométriques des spectres de rayons X de U_3O_8 sous ses deux formes.

gressivement en marquant chaque température par un poids constant.

On ne distingue plus de palier pour UO_3, U_3O_8 ou la solution solide.

Résultats.

Le produit d'électrolyse du nitrate ou du sulfate d'uranium est l'hydrate amorphe $UO_3.H_2O$. Sa courbe de déshydratation présente des paliers :

1° UO_3 — amorphe (palier de 390° à 520°) ;

2° Produit cristallisé (de 520° à 615°) ;

3° U_3O_8 — cristallisation habituelle.

L'analyse thermique révèle deux phénomènes en sens inverse se plaçant aux mêmes températures que les deux stades de décomposition avec perte de poids de UO_3.

L'étude de la décomposition lente et des changements de structure amène à conclure que le produit intermédiaire est une solution solide

entre UO_3 et $U_3O_8(UO_{2,66})$ de composition $UO_{2,90}$ environ. On peut réoxyder U_3O_8 préparé dans certaines conditions (450° dans le vide, en particulier).

Chrome

1° Electrolyse. — Les sels de chrome qui ont été soumis à l'électrolyse sont les nitrate et sulfate chromique. Dans ces deux sels, nous avons encore distingué :

la solution violette obtenue normalement par dissolution du sel à froid ;

la solution verte obtenue par ébullition de la première.

Quel que soit le sel employé l'électrolyse se déroule de la même manière.

On emploie une solution à 10 o/o en poids qu'on introduit à l'anode.

Après 24 heures ou plus d'électrolyse, on observe au-dessus de la solution violette ou verte de sel de chrome l'apparition autour de l'anode d'une coloration jaune. Cette coloration augmente peu à peu au cours de l'électrolyse, tandis que, dans l'eau pure, à la cathode, s'accumule un précipité vert bleuâtre volumineux, d'aspect granuleux. Une partie se fixe sur la cathode même en formant une masse compacte et dure.

La solution jaune anodique a été recueillie à la pipette, elle présente les propriétés de l'acide chromique ; on peut la précipiter : par le nitrate d'argent après neutralisation par la potasse diluée : chromate rouge sombre soluble dans l'ammoniaque ; par l'acétate de plomb, le précipité est jaune soluble dans l'acide nitrique mais insoluble dans l'acide acétique.

Cette formation d'acide chromique est due à l'oxydation anodique en milieu acide du sel de chrome. L'acide chromique se concentre autour de l'anode et ne perturbe pas l'électrolyse, si ce n'est en empêchant de recueillir quantitativement à l'état d'hydroxyde tout le chrome engagé sous forme de sel.

2° Etude du précipité d'hydroxyde. — Ce précipité, facilement essoré, se décante bien. Il est séché dans le vide à froid.

La partie de précipité fixée sur la cathode et brisée présente un aspect rayonné, mais, pas plus que la masse rassemblée au fond du tube, elle ne donne de raies sur les spectres de rayons X.

Hydratation. — La nature des sels employés est indifférente ; les pertes de poids par chauffage sont assez variables mais sans loi apparente relative à l'anion ou à la couleur de la solution. Le produit final est Cr_2O_3.

Sel électrolysé	Perte o/o totale à 1 000°	
	1	2
Nitrate violet.	39,3	33,1
Nitrate vert	29,3	38,9
Sulfate violet.	31,1	44,8
Sulfate vert	32,4	37,1

On ne peut certainement pas penser à des composés définis ; l'hydroxyde $Cr(OH)_3$ absorbe de l'eau en quantité variable et le séchage à froid, bien que poursuivi jusqu'à poids constant, ne permet pas d'aboutir toujours à la même composition.

C'est sans doute ce qui explique la multiplicité des hydrates mentionnés par certains auteurs anciens tels que Frémy (34), Lefort (35) ou Recoura (36).

Décomposition thermique. — 1° L'étude thermogravimétrique des hydroxydes nous a fourni des courbes dont l'allure ne dépend pas du sel électrolysé (fig. 17).

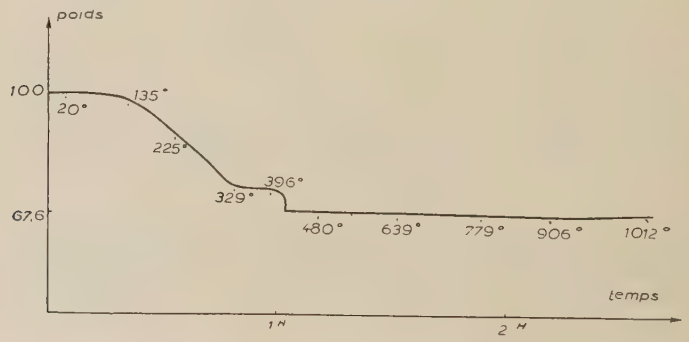


Fig. 17. — Étude thermogravimétrique : courbe de l'oxyde de chrome hydraté.

Nous observons, sur ces courbes :

a) Une portion correspondant à une décomposition rapide débutant presque à température ordinaire ;

b) Un palier horizontal entre 320° et 400° environ très nettement marqué et révélant l'existence d'un composé intermédiaire, qui se décompose ensuite brutalement à 400° ;

c) Un nouveau palier correspondant à l'oxyde anhydre Cr_2O_3, vert et cristallisé.

2° Le chauffage à températures croissantes et pour chacune à poids constant, à l'air, de l'hydroxyde précipité fournit une courbe (fig. 18)

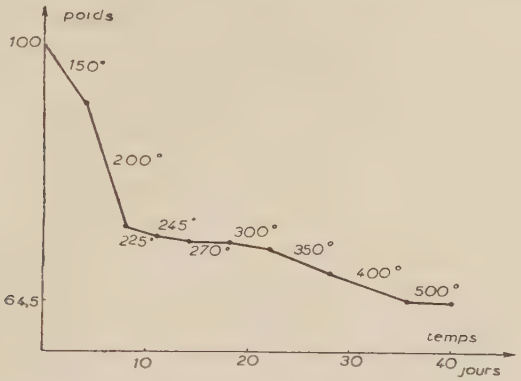


Fig. 18. — Déshydratation de l'oxyde de chrome hydraté, dans l'air, par paliers.

présentant un palier analogue à celui de la courbe de thermobalance mais situé à plus basse température : 245°-290°.

Etude du produit intermédiaire. — Le palier correspond à une perte à peu près constante si l'on se base pour la calculer sur la quantité d'oxyde anhydre Cr_2O_3, produit ultime de la décomposition.

Nous avons eu les chiffres suivants :

9,88 o/o
10,19 »
10,26 »
} du produit du palier.

Ce pourcentage pouvait correspondre à deux composés possibles :

a) *Le monohydrate* $Cr_2O_3.H_2O$ (perte o/o pour passer à $Cr_2O_3 = 10,58$) signalé par Ipatiev (37) et Simon et ses collaborateurs (38) mais dans des conditions de pression différant de la normale.

b) *Le bioxyde* CrO_2 (perte o/o pour passer à $Cr_2O_3 = 9,52$). Cet oxyde a été signalé précédemment.

Manchot et Kraus (39), L. et P. Wöhler (40) ont déjà observé la possibilité d'oxydation en CrO_2 lors du chauffage de l'hydroxyde chromique.

Blanc et Chaudron (41) ayant également remarqué ce fait ont montré le passage par CrO_2 et la façon dont cet oxyde se décompose.

Notre produit a été préparé au moyen d'un chauffage isotherme d'environ 1 heure à 350° et d'une trempe. L'enregistrement montrait le palier sur la courbe.

Nous avions un produit brun noir, ce qui correspond bien à la des-

cription de CrO_2 par divers auteurs (39) (42). Soumis à l'examen par les rayons X il ne présentait pas de raies contrairement à Cr_2O_3 cristallisé.

Chauffage dans le vide. — Si on chauffe l'hydroxyde à températures croissantes dans le vide, la perte de poids est continue. Le produit obtenu au cours de la déshydratation de l'hydroxyde dans l'air ne paraît pas se former dans le vide.

Ceci nous a paru un indice en faveur de l'hypothèse de la formation de CrO_2 puisque, en l'absence d'oxygène, le composé intermédiaire n'apparaîtrait pas.

Les deux expériences que nous allons décrire maintenant justifient cette manière de voir.

a) *Décomposition du composé intermédiaire sous vide.* — Nous avons soumis le produit préparé par chauffage prolongé à 270°, à un nouveau chauffage progressif jusqu'à 500° dans le vide au moyen d'un appareil permettant : la circulation des gaz dégagés en circuit fermé, la mesure de la pression régnant dans ce circuit et l'extraction des gaz une fois l'expérience terminée.

En conséquence, ayant réalisé un vide initial, si ce chauffage provoque un dégagement d'oxygène, celui-ci produira dans l'appareil une pression mesurable ; si, au contraire, le chauffage provoque le dégagement de vapeur d'eau, celle-ci étant absorbée par des tubes à potasse et anhydride phosphorique placés sur le circuit gazeux, le vide sera maintenu dans l'appareil pendant et après l'expérience.

Nous avons observé un dégagement gazeux vers 410° non absorbé par les déshydratants de l'appareil ; ce gaz recueilli sur la cuve à mercure est absorbable entièrement par le pyrogallate.

Résultats de cette expérience.

Produit de départ	Cr_2O_3 pesé	O_2 mesuré (760-0°)	Poids mol. CrO_2
0,173 g.	0,151 g.	12 cm^3	168

L'oxygène mesuré équivaut à 0,17 g. en poids, soit 9,8 o/o par rapport au produit traité, ce qui correspond, aux erreurs d'expérience près, à la composition CrO_2.

La perte de poids (connue par pesée de la nacelle avant et après l'expérience) est un peu supérieure à la perte d'oxygène, ce qui indique la présence d'eau restant dans le produit malgré le long maintien à 270° (39).

b) *Déshydratation de l'hydroxyde dans le vide.* — Pour prouver

que l'oxydation se fait au cours de la déshydratation et que l'on n'a pas un oxyde supérieur dès la précipitation, nous avons recommencé l'expérience précédente avec l'hydroxyde précipité par électrolyse et séché dans le vide à froid.

Le dégagement gazeux qu'on peut remarquer disparaît peu à peu et on a le vide de nouveau à la fin de l'expérience. Donc, puisqu'aucun dégagement d'oxygène ne s'est produit, c'est qu'un oxyde supérieur ne s'est pas décomposé pour donner le sesquioxyde final.

La formation de bioxyde pendant la déshydratation est un phénomène digne de remarque; sur les courbes on perçoit une perte de poids continue qui indique une oxydation et une perte d'eau simultanées jusqu'au palier de CrO_2.

Résultats.

1. L'électrolyse de sels de chrome verts ou violets produit l'hydroxyde chromique avec plus ou moins d'eau, amorphe.

2. Cet hydrate mal défini se déshydrate en subissant, à l'air, une oxydation, fait déjà signalé que nous avons précisé. Le composé oxygéné correspond au *bioxyde* CrO_2 obtenu dans nos conditions d'expérience entre 320° et 400°.

3. Nous avons aussi vérifié que le bioxyde, amorphe, se décompose de façon brutale vers 400° en donnant Cr_2O_3 cristallisé.

Tungstène

L'électrolyse du tungstate de sodium présente le cas d'un oxyde acide insoluble.

La solution à électrolyser, soit du tungstate de sodium à 10 o/o est introduite du côté cathodique et le reste de l'appareil contient l'eau pure, en particulier l'anode plonge dans l'eau pure.

Nous n'avons pu mener à bien une expérience quantitative car le précipité colle aux parois du vase.

Électrolyse. — Le dépôt d'oxyde hydraté ne commence à se former qu'au bout de plusieurs jours : 3, 4 ou même 5 jours.

Cette lenteur dans la précipitation pourrait s'expliquer en considérant que l'acide tungstique est relativement soluble dans l'eau.

Un autre dispositif que notre appareil habituel semble confirmer ceci : l'anode plongeait dans une conserve de 3 litres pleine d'eau pure et le temps au bout duquel apparaissait le précipité se prolongeait jusqu'à 12 jours.

La nécessité d'une certaine concentration pour que la précipitation ait lieu semble à envisager.

Le précipité est jaune pâle, formant d'abord un louche dans le com-

partiment cathodique. Il se dépose très rapidement sur les parois. Son volume augmente peu à peu avec le temps de passage du courant, puis paraît diminuer parce qu'il se rassemble très bien.

Une de nos expériences d'une durée de 2 mois a permis au précipité de se rassembler parfaitement et de ne plus coller aux parois.

Dans tous les cas le précipité recueilli était jaune, assez pâle en suspension dans l'eau et plus vif séché. La suspension présente des reflets nacrés comme pour les produits cristallisés.

Les spectres de rayons X ne présentent cependant aucune raie.

Séchage et traitement thermique. — Le produit essoré est séché à poids constant en dessiccateur ordinaire à P_2O_5. Quand, ensuite, on le maintient dans un dessiccateur à vide on ne constate pas de perte de poids nouvelle. Ceci montre que nous ne sommes pas en présence de l'hydrate $WO_3.2H_2O$ lequel perd une molécule d'eau à froid dans le vide et donne $WO_3.H_2O$.

Le passage à l'étuve 110° ne donne pas non plus une nouvelle perte de poids.

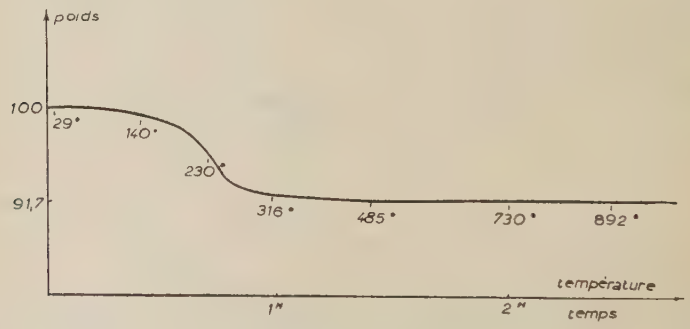


Fig. 19. — Etude thermogravimétrique : courbe de l'acide tungstique.

Nous avons examiné le comportement thermique du produit séché dans le vide :

1° Au moyen de la thermobalance, la courbe obtenue présente une faible pente dès 70° indiquant une perte d'humidité puis une perte rapide après 150° ; la perte se ralentit à 300° environ pour être terminée à 400° (fig. 19).

2° En chauffant à des températures croissantes et pour chacune à poids constant, l'allure de la courbe est à peu près analogue. Le départ rapide d'eau se place entre 130° et 200°, puis il se ralentit pour être pratiquement terminé vers 275°. Le passage par le composé $WO_3.1/2H_2O$ n'a pu être observé dans les conditions d'expérience. Cet hydrate a été signalé en particulier par Buchholz (43).

Le pourcentage en H_2O correspondant à $WO_3.H_2O$ est 7.20 o/o. Nous obtenons dans les deux cas un chiffre un peu plus élevé soit 8,30 o/o pour passer du produit du vide à froid à WO_3 anhydre présentant le spectre X normal rhomboédrique.

Le produit hydraté conserve donc un peu d'eau d'humidité difficile à enlever et qu'il semble céder vers 130°, moment où commence la véritable déshydratation.

WO_3 après chauffage est d'un jaune très vif et présente la cristallisation signalée pour ce produit (43).

Résultats.

Le produit résultant de l'électrolyse de tungstate de Na est $WO_3.H_2O$ amorphe qui se déshydrate dans l'air ou le vide de façon continue sans qu'on puisse observer le composé intermédiaire signalé, soit $WO_3.1/2\,H_2O$.

Cas des dépôts métalliques

Un certain nombre d'électrolyses peuvent être groupées. Elles ne donnent pas lieu, en effet, à une étude d'oxyde puisque celui-ci a été obtenu mélangé au métal et par conséquent non dans un état de pureté comme nous le recherchions.

Dans ces divers cas, la formation d'hydroxyde a été suivie d'une réduction par l'hydrogène cathodique. Nous avons fait la remarque suivante :

En considérant les chaleurs de formation des divers hydroxydes correspondants, nous voyons qu'elles sont toutes plus faibles que celles des hydroxydes précipités à la cathode purs de tout métal.

Nous ne trouvons qu'une exception à cette généralité ; l'hydroxyde de nickel, dont la chaleur de formation se situe entre celles des hydroxydes cuivrique et de cadmium et est bien plus faible que la chaleur de formation correspondant aux hydroxydes comme lui non réductibles.

Voici les observations faites au cours d'électrolyses de quelques sels métalliques.

Argent

L'électrolyse du NO_3Ag a déjà été décrite dans la première partie de ce travail.

Je rappellerai que la précipitation d'oxyde brun Ag_2O caractérisé est suivie très rapidement par l'apparition d'arborescences métalliques.

Cuivre

Par électrolyse de sulfate de cuivre on assiste à l'apparition rapide d'un précipité bleu vert mélangé d'arborescences noires, soit $Cu(OH)_2$ avec Cu métallique. Dans tout le compartiment cathodique existe une suspension brune qui, recueillie, laisse déposer un précipité brun soluble dans l'acide acétique et qui est l'oxyde anhydre réduit.

Cadmium

Le sel électrolysé était le sulfate de cadmium. Presque aussitôt après le commencement du passage du courant, il se formait sur la cathode un dépôt blanc bleuâtre d'aspect gélatineux et retenant beaucoup d'hydrogène, d'hydroxyde de cadmium, puis après 1 heure d'électrolyse, il apparaissait autour de ce premier amas des filaments noirs de cadmium métallique. Nous n'avons jamais obtenu que ce mélange.

Plomb

Par électrolyse du nitrate de plomb, on observe l'apparition d'un trouble blanc dans le compartiment cathodique suivi d'un dépôt très noir de plomb métallique sur la cathode même et ceci très rapidement (environ 1 heure).

Fer

Pour le sulfate ferrique, on obtient le précipité rouille d'hydroxyde avec le dépôt noir de fer. On arrive d'ailleurs au même résultat si l'on part du sulfate ferreux.

Zinc

L'hydroxyde de zinc obtenu par électrolyse du sulfate se trouve mélangé de zinc métallique.

Nous avons essayé de réaliser un dispositif pour éviter la réduction de l'hydroxyde.

La cathode était entourée d'un tube de verre dont la partie inférieure était fermée par une membrane semi-perméable. La partie liquide contenue dans ce tube et donc, entourant la cathode, était de l'eau distillée.

Après 60 heures environ d'électrolyse il apparaissait sous la membrane un précipité blanc peu abondant d'hydroxyde de zinc seul. Celui-ci, en effet, n'ayant pas eu contact avec la cathode où se dégage l'hydrogène atomique, n'a pas été réduit.

Des difficultés matérielles inhérentes à la membrane ont accompagné cet essai : l'eau ne reste pas autour de la membrane mais tra-

verse la paroi semi-perméable ; cette membrane est en outre très résistante et le courant passe avec une intensité très faible ; nous n'avons pu recueillir qu'une toute petite quantité d'hydroxyde impossible à étudier.

Mercure

Par électrolyse de nitrate mercurique on obtient, presque aussitôt après le commencement de passage du courant, des gouttes de mercure qui naissent à la cathode et tombent en se rassemblant au fond du tube. Il est impossible d'apercevoir une formation préalable d'oxyde.

IV. — CONCLUSION

L'ensemble des résultats que nous venons d'exposer conduit à des conclusions qui se grouperont dans l'ordre suivant :

1° description et mise au point d'un nouveau mode de préparation d'hydroxydes purs ;

2° exposé des résultats obtenus au cours de l'étude thermique des hydroxydes préparés et éventuellement des transformations d'oxydes anhydres ;

3° considérations d'ordre électrolytique portant en particulier sur la non-généralité du procédé et permettant un classement des métaux étudiés.

1° Grâce à un appareillage simple, l'électrolyse de sels purs, dans les conditions particulières décrites, conduit à la précipitation d'hydroxydes purs.

La préparation est lente mais s'effectue avec un minimum de manipulations et de surveillance ; en outre, le produit obtenu, n'ayant eu contact qu'avec de l'eau pure, se présente vierge de tout réactif.

Il est intéressant de rappeler que nous avons pu obtenir, à froid, au sein de l'eau pure des produits sous forme cristalline qui ne peuvent l'être que dans d'autres conditions ou après des traitements souvent compliqués.

2° La déshydratation jusqu'au stade de l'oxyde anhydre a été précisée pour chaque hydroxyde, en particulier par analyse thermogravimétrique. Nous avons essayé de caractériser éventuellement les composés intermédiaires.

Les hydroxydes de : aluminium, glucinium, magnésium, nickel ont été obtenus à l'état cristallisé.

L'*alumine* a été recueillie d'une part à la cathode (électrolyse de nitrate d'aluminium), d'autre part à l'anode (électrolyse d'aluminate de sodium). Elle présente une cristallisation analogue à celle de la gibbsite naturelle et a la même courbe de déshydratation.

Celle-ci est continue sans qu'il soit possible de déceler l'apparition de l'hydrate intermédiaire $Al_2O_3.H_2O$.

Les hydroxydes de *magnésium* et de *nickel* se déshydratent de façon continue à température un peu plus basse dans le vide que dans l'air.

La *glucine* préparée a été comparée à des glucines préparées suivant d'autres procédés, elle est analogue à la glucine normale $Gl(OH)_2$; par chauffage à températures croissantes, la glucine gélatineuse β ne cristallise pas mais se déshydrate et présente des raies de GlO anhydre.

L'électrolyse de sel d'uranium produit l'oxyde hydraté $UO_3.H_2O$.

C'est le produit séché à 400° pour obtenir UO_3 anhydre qui a servi de point de départ à l'étude de la *décomposition de UO_3 amorphe*.

Elle se fait en deux temps :

1° 520° : on obtient un composé intermédiaire cristallisé qui a été reconnu comme une *solution solide* de composition $UO_{2,99}$, entre UO_3 et U_3O_8.

2° 615° : on arrive à U_3O_8 cristallisé. Dans certaines conditions, la réaction de décomposition est réversible, c'est-à-dire qu'on peut réoxyder U_3O_8 ; nous avons pu discerner deux structures pour cet oxyde, en corrélation avec la réversibilité.

L'*hydroxyde chromique* est obtenu amorphe et sans composition déterminée.

Au cours de sa déshydratation, il se produit progressivement une oxydation du produit restant en CrO_2 ou *bioxyde de chrome* amorphe qui est stable de 320° à 400° en chauffage rapide et de 245° à 290° en chauffage prolongé. Le bioxyde se décompose brutalement ensuite pour donner Cr_2O_3 cristallisé.

L'*acide tungstique* WO_3H_2O a été obtenu à l'anode, il se déshydrate par chauffage de façon continue.

3° Le principe de notre méthode est une application directe des vues nouvelles de M. Jolibois concernant l'électrolyse des sels.

Nous avons obtenu l'hydroxyde seul dans le cas de métaux ne réagissant pas sur l'eau, ce qui tend à prouver que la formation d'oxyde est bien le phénomène élémentaire de l'électrolyse et non le dépôt de métal.

On peut faire deux groupes de métaux suivant que l'électrolyse de leurs sels fournit ou non le métal avec l'hydroxyde, soit que cet hydroxyde est réductible ou non par l'hydrogène atomique.

a) *Hydroxydes seuls.* — Aluminium, magnésium, glucinium, nickel, chrome, zirconium, thorium, uranium ainsi que les alcalins à l'état de solution :

Potassium, rubidium.

b) *Hydroxydes et dépôt métallique.* — Argent, cadmium, cuivre, fer, plomb, zinc.

Le mercure ne fournit qu'un dépôt de métal.

BIBLIOGRAPHIE

1. Trombe. — *Bull. Soc. Chim.*, 1943 [5], **10**, 127.
2. Lerny. — *Z. anorg. Chem.*, 1896, 439.
3. Dullo. — *Bull. Soc. Chim.*, 1886 [27], **5**, 78.
4. Elbs. — *Z. angew. Chem.*, 1903, **17**, 291.
5. Lorenz. — *Z. anorg. Chem.*, 1896, **12**, 436.
6. Street. — D. R. P., 109824, 1900.
7. Jolibois et Bergès. — *C. R.*, 1947, **224**, 318.
8. Jolibois. — *C. R.*, 1935, **200**, 1469.
9. Jolibois. — *C. R.*, 1942, **215**, 319.
10. Jolibois. — *C. R.*, 1941, **212**, 981.
11. Jolibois et Nicol. — *C. R.*, 1946, **223**, 225.
12. De Béco. — *Thèse Paris*, 1939.
13. Clérin. — *Thèse Paris*, 1945.
14. Nicol. — *Thèse Paris*, 1947.
15. Jolibois. — *C. R.*, 1936, **199**, 706.
16. Jolibois. — *C. R.*, 1941, **212**, 858.
17. Fouretier. — *C. R.*, 1934, **198**, 1689.
18. Wöhler. — *Liebigs Ann.*, 1859, **113**, 249.
19. Schloesing. — *Traité anal. Grandeau*, Paris, 1877.
20. Fricke. — *Zeit. f. anorg. Chem.*, 1927, **166**, 244.
21. Fricke. — *Zeit. f. anorg. Chem.*, 1928, **175**, 249.
22. Milligan. — *J. of Phys. Chem.*, 1940, 1981.
23. Weiser, Milligan, Purcell. — *Industr. Engng. Chem.*, 1940, **32**, 1487.
24. Travers et Clause. — *Bull. Soc. Chim.*, 1947 [5], **14**, 207 et 209.
25. Michaud. — *Cah. Phys.*, 1943, nos 14-72.
26. Huttig. — *Z. f. anorg. Chemie*, 1928, **171**, 323.
27. Nicolaev. — *Zh. prik. Khim.*, 1947, **20**, no 3, 187.
28. Werren. — *Am. J. Sci.*, 1854 [2], **18**, 414.
29. Van Bemmelen. — *Z. anorg. Chem.*, 1890, **18**, 126.
30. Boullé et Dominé-Bergès. — *C. R.*, 1948, **227**, 1365 et 1949, **228**, 72.
31. Biltz et Muller. — *Zeit. f. anorg. Chemie*, 1927, **163**, 257.
32. Lebeau. — *C. R.*, 1922, **174**, 388.
33. Jolibois et Bossuet. — 1922, **174**, 386.
34. Frémy. — *Ann. Chim. Phys.*, 1848 [3], **23**, 388.
35. Lefort. — *C. R.*, 1850, **30**, 416.
36. Recoura. — *C. R.*, 1895, **120**, 1335.
37. Ipatiev et Muromzew. — *D. Ch. G.*, 1927, **60**, 1980.
38. Simon, Fischer et Schmidt. — *Zeit. f. anorg. Chem.*, 1929, **185**, 107.
39. Manchot et Kraus. — *Ber.*, 1906, **3**, 3512.
40. L. Wöhler et P. Wöhler. — *Z. f. Phys. Chem.*, 1908, **62**, 440.
41. Blanc et Chaudron. — *C. R.*, 1926, **182**, 386.
42. Moissan. — *Bull. Soc. Chim.*, 1880 [2], **34**, 70.
43. Buchholz. — *Z. f. anorg. Chem.*, 1940, **244**, 225.

LIVRE NOUVEAU

Précis d'analyse chimique des aciers et des fontes, par M. Jean. Préface de M. P. Salomon. Dunod, Paris, 1949, 542 pages, 3.340 fr.

Cet ouvrage publié sous les auspices de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie et du Centre de Documentation Sidérurgique vient combler une importante lacune. Il n'existait pas, en effet, d'ouvrage français traitant de l'analyse des divers éléments qui entrent dans la composition des aciers et des fontes. Grâce à son activité dans ce domaine, d'abord à la Commission interministérielle d'unification des méthodes d'analyse chimique des aciers et des fontes, puis à la Commission d'analyse chimique des aciers de l'Association française de normalisation (A. F. N. O. R.) en tant que rapporteur, l'auteur était particulièrement qualifié pour rassembler la documentation nécessaire. Par ailleurs M. Jean a eu l'occasion d'essayer et de juger de nombreuses méthodes proposées au laboratoire.

Ce livre qui englobe une très grande partie de la chimie analytique comporte la description de très nombreuses méthodes concernant le dosage de 23 éléments dans les aciers : carbone, silicium, manganèse, soufre, phosphore, cuivre, nickel, chrome, molybdène, tungstène, cobalt, arsenic, titane, vanadium, aluminium, azote, étain, plomb, glucinium, zirconium, tantale et niobium, bore, avec plus de 1 600 références bibliographiques. Les méthodes proposées le plus récemment (1949) figurent, de même que les méthodes les plus anciennes qui sont encore utilisées. Des appréciations sont souvent données sur l'intérêt des divers modes de dosage. Une grande place est faite aux méthodes colorimétriques et potentiométriques.

Cet ouvrage présente un grand intérêt, non seulement pour le chimiste spécialisé dans l'analyse des métaux ferreux, mais encore pour tous les analystes.

G. Charlot.

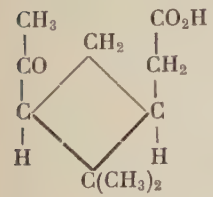
Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1950, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1101, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566), LAVAL, N° 2092. — 1-1950.

SUR LES SEMICARBAZONES DES ACIDES *CIS* ET *TRANS*-PINONIQUES ACTIFS (ISSUS DU *d*-PINÈNE)

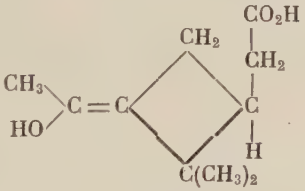
Par MM. Marcel DELÉPINE et Marius BADOCHE

Dans un travail antérieur (1) sur l'acide *d*-pinonique, issu de l'oxydation du *d*-pinène-α de l'essence de pin d'Alep, M. Delépine avait montré, en particulier, que la semicarbazone de cet acide cétonique traité par l'acide acétique *à l'ébullition* conduisait à la formation d'un acétate de semicarbazone cristallisé. Il a établi que cet acétate n'était pas une espèce unique, mais qu'il contenait à côté de la semicarbazone primitive de l'acide *cis* (I) un peu de semicarbazone de l'acide *trans* (II) ; on retrouvait, d'ailleurs, encore cette dernière dans les eaux-mères acétiques précipitées par l'eau. Au total, il y avait relativement peu de semicarbazone de l'acide *trans*.



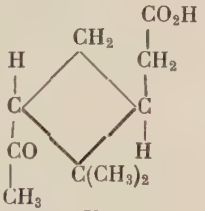
I

Acide pinonique *cis* (dextrogyre)



III

Forme énolique



II

Acide pinonique *trans* (lévogyre)

Cette seconde semicarbazone ne devait pas être considérée comme une forme due à l'isomérie *syn* et *anti* du groupement semicarbazonique, mais bien comme une semicarbazone de l'acide *trans* qui est relié à l'acide *cis* par la forme énolique commune (III), M. Delépine en ayant extrait l'acide *trans* même. Dans toutes les expériences qui suivent, on n'a trouvé qu'une espèce de semicarbazone pour chaque acide.

Nous avons repris l'étude de l'isomérisation de la semicarbazone

lication périodique bimestrielle.

cis par l'acide acétique, en opérant non plus à l'ébullition mais à la *température ordinaire*, en nous appuyant sur les méthodes d'investigations systématiques déjà employées avec les semicarbazones de pinocamphones et de menthones (2). Ceci nous a permis de compléter l'étude des semicarbazones pinoniques, en appliquant à la semicarbazone de l'acide *trans* les résultats obtenus plus facilement avec son isomère.

A côté de l'action isomérisante de l'acide acétique sur la semicarbazone, il nous a paru intéressant d'examiner également l'action des alcalis, la soude en particulier, point qui n'avait été qu'effleuré par M. Delépine. On sait en effet, à la suite de ses travaux (1), que l'acide *d*-pinonique lui-même est très sensible à l'action de la soude, laquelle provoque une rapide isomérisation, en quelques heures. Il était donc tout indiqué de vérifier si la semicarbazone de cet acide cétonique avait conservé cette même aptitude à l'isomérisation. *A priori*, quel que soit le mécanisme de l'isomérisation il ne semblait pas que le blocage de la fonction cétone à l'état de semicarbazone modifierait le phénomène de l'isomérisation. En fait, la réaction est moins simple que dans le cas de l'acide cétonique lui-même par suite d'une hydrolyse de la fonction semicarbazone ainsi que nous le verrons par la suite.

Au cours de cette étude nous examinerons successivement : la semicarbazone de l'acide *trans*-pinonique en vue de son obtention en quantités appréciables, l'action de l'acide acétique sur les semicarbazones des acides *cis* et *trans*-pinoniques, l'action de la soude sur les mêmes semicarbazones et enfin la régénération de l'acide *trans*-pinonique par hydrolyse acide de sa semicarbazone. Nous donnons dans le tableau ci-dessous les principales constantes des acides et des semicarbazones isomères dont il sera question par la suite.

	Point de fusion	$[\alpha]_D$ Sel de Na 7 o/o	$[\alpha]_D$ Ac. acétique 3 o/o	Solubilité à 18° méthanol
Acide *cis*.	68° (D)	+ 67°5 (D)	+ 120°	
Acide *trans*	liquide	— 62°	— 74°	
Semicarbazone acide *cis* (octaèdres). . .	234°	+ 89° (D)	+ 72°	0,5 o/o
Semicarbazone acide *trans* (aiguilles) . .	221°	— 89°	— 78°	0,8 o/o

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Isomérisation de l'acide cis-d-*pinonique*, $C_{10}H_{16}O_3$. — Si l'acide *cis-d*-pinonique est relativement facilement accessible, il n'en est pas de même de son isomère *trans*, lequel ne s'obtient qu'en petite

quantité par isomérisation du précédent et toujours en mélange d'aspect huileux (1). Néanmoins, nous avons arrêté notre choix sur ce procédé qui nous a paru le plus simple et le moins onéreux. Comme nous cherchions à préparer la semicarbazone de l'acide *trans*, nous aurions pu isomériser la semicarbazone de l'acide *cis*, mais des essais préliminaires avaient montré que l'isomérisation ne fournissait elle-même qu'une petite quantité de l'isomère cherché. Finalement l'opération est plus avantageuse en isomérisant l'acide plutôt que la semicarbazone. La technique suivie pour isomériser l'acide est celle décrite par M. Delépine (1).

37 g. d'acide *cis-d*-pinonique sont dissous dans 40 cm³ de soude 10 *n* préalablement diluée avec 100 cm³ d'eau, soit environ deux fois la soude nécessaire à la neutralisation. Au bout d'une heure de contact à la température de la salle, la solution est acidifiée, rouge Congo, à l'acide chlorhydrique, puis extraite sept fois au chloroforme. Après avoir séché la solution chloroformique, puis distillé le solvant, le résidu se prend en masse cristalline ; on le dissout dans 10 cm³ d'éther et on amorce la solution avec un cristal d'acide *cis* ; au bout de 2 jours on récupère 12 g. d'acide *cis* en très gros cristaux. La solution résiduelle abandonnée à une très lente évaporation, quelques semaines, redonne de nouveaux cristaux. Finalement il reste 17 g. de liquide visqueux représentant un mélange des deux acides isomères. C'est ce mélange qui est transformé en semicarbazone.

Semicarbazones des acides pinoniques actifs, $C_{11}H_{19}O_3N_3$. — *Séparation des deux isomères.* — Traité par le chlorhydrate de semicarbazide dans les conditions indiquées par M. Delépine (1), le mélange huileux fournit, au bout de 3 jours, les semicarbazones avec un rendement de 92 o/o. La séparation des isomères est effectuée par cristallisation fractionnée dans le méthanol. Pour cela la substance est dissoute en 15 fois son poids de méthanol bouillant ; au bout de 24 heures, on retire le quart environ de semicarbazone de l'isomère *cis*, facile à reconnaître par sa forme cristalline en octaèdres. La solution résiduelle est concentrée par distillation aux trois quarts environ. Au bout de 24 heures on récolte un nouveau lot de cristaux, mais contenant cette fois les deux isomères ; l'isomère de l'acide *trans* se présente sous forme d'aiguilles. Sur la solution on recommence une nouvelle concentration, et on poursuit ainsi de suite les opérations jusqu'à épuisement.

Si la première fraction a fourni d'emblée des octaèdres purs, les autres sont constituées généralement par des mélanges qu'il faut séparer. La séparation se fait aisément à la pince quand les cristaux sont de dimensions suffisantes ce qu'on obtient en amorçant les solutions avec un cristal de l'isomère *cis*. C'est ce dernier qui est le plus abondant, on en retire de 80 à 85 o/o. En possession de ces différentes fractions, il reste à purifier chacune d'elles.

Isomère cis.

La semicarbazone de l'acide *cis-d*-pinonique, étant l'isomère le moins soluble, est la plus facile à purifier. Il suffit de deux ou trois cristallisations dans l'éthanol pour arriver au corps pur. F = 234°-235° (fus. inst.) ; solubilité dans le méthanol 0,56, dans l'éthanol 0,25 en 100 part. à 20° ; dans l'eau la solubilité est très faible 0,035 en 100 part. ; $(\alpha)_D = +72°5$, acide acétique 3,3 o/o ; + 89° C = 4,8 o/o à l'état de sel de sodium neutre dans l'eau. Les pouvoirs rotatoires de ces solutions ne sont pas constants à la température ambiante, qu'il s'agisse de solution acétique ou de solution aqueuse neutre ou alcaline.

Action de l'acide acétique. — L'action de l'acide acétique sur la semicarbazone de l'acide *cis* a été observée sur des solutions à 3,3 o/o et à $t = 18°$, voici quelques-unes des valeurs du pouvoir rotatoire trouvées au cours d'un de nos essais qui a duré près d'un mois.

	$(\alpha)_D$		$(\alpha)_D$
Immédiatement.	+ 72°5	14 jours. . . .	+ 53°
2 jours . . .	68°5	20 »	+ 49°
4 » . . .	65°	27 »	+ 49°
8 » . . .	55°		

Il apparaît qu'au bout d'une vingtaine de jours, il s'établit un équilibre ; le pouvoir rotatoire reste constant ; le calcul indiquerait qu'environ 19 o/o de l'isomère *cis* se sont transformés en isomère *trans* ; malgré les pertes, on a pu isoler du mélange près de 9 o/o d'isomère *trans* de la façon suivante. En fin d'expérience, la solution acétique est évaporée à sec par distillation dans le vide à la température de 30°. Le résidu est ensuite recristallisé dans le méthanol et les deux isomères sont séparés suivant la technique précédente. L'un et l'autre sont caractérisés par leurs constantes habituelles ; l'isomère *cis*, F = 235° ; $(\alpha)_D = +89°$, 3,6 o/o à l'état de sel de sodium dans l'eau ; l'isomère *trans*, F = 221°, $(\alpha)_D = -71°$, acide acétique 0,5 o/o (le produit *trans* tout à fait pur a $[\alpha]_D = -78°$).

Si au lieu d'effectuer l'isomérisation à la température ambiante, on chauffe la solution acétique, à 80°, on constate que le pouvoir rotatoire, reste pratiquement constant au bout de 4 heures, pour atteindre sensiblement la même valeur que précédemment. Comme il fallait s'y attendre, l'équilibre est atteint plus rapidement sans que se trouvent modifiées les proportions respectives des produits finaux.

Action de la soude. — La solubilité dans l'eau de la semicarbazone de l'acide *d-cis*-pinonique est trop faible pour qu'on puisse faire

des déterminations polarimétriques correctes. Mais si on dissout un poids connu de semicarbazone dans la quantité calculée de lessive de soude titrée, on peut obtenir des solutions aqueuses de forte concentration permettant de bonnes mesures polarimétriques. Le pouvoir rotatoire de telles solutions reste constant tout au moins pendant plusieurs heures. Toutefois en prolongeant l'essai et en examinant périodiquement la solution neutre de ce sel de sodium, on constate que le pouvoir rotatoire diminue progressivement mais lentement. Cette diminution est faible, elle ne devient notable qu'au bout de plusieurs semaines ; c'est ainsi que dans un essai, le pouvoir rotatoire est passé de + 89° à + 75° au bout de 120 jours, $c = 4{,}8$ o/o.

Si maintenant on effectue les mesures immédiatement avec des solutions contenant un excès de soude libre, on note une variation du pouvoir rotatoire dont l'ampleur dépend de la proportion de soude présente dans la solution. Toutefois, lorsque la soude libre correspond à la normalité, ou lui est inférieure, le pouvoir rotatoire de la solution reste sensiblement égal à celui de la solution neutre. C'est ce qui résulte du tableau ci-dessous, les mesures ayant été faites sur des solutions renfermant 4,8 de semicarbazone en 100 cm³.

Soude en excès	Nulle	$n/10$	N/5	n	$1{,}8n$	$2{,}8n$
Immédiatement	89°	87°5	88°	90°5	94°	101°
$(\alpha)_D$ au bout de 95 jours .	74°	56°	44°	26°	17°	13°

Avec des solutions contenant un excès de soude correspondant à $n/10$, $n/5$, n, on a trouvé des valeurs très voisines de celles fournies par une solution neutre. Mais pour des concentrations en soude plus élevées, l'écart s'accentue et le pouvoir rotatoire est nettement plus grand momentanément.

De plus le pouvoir rotatoire, dans chaque cas, n'est pas constant, il diminue progressivement et d'autant plus rapidement, tout au moins au début, que la concentration en soude est elle-même plus grande, on trouvera dans le tableau ci-dessous quelques-unes de nos mesures faites avec la solution contenant un excès de soude $2{,}8n$ à $t = 18°$ environ.

	$(\alpha)_D$		$(\alpha)_D$
Immédiatement .	+ 101°	17 jours . . .	+ 46°3
2 jours. . . .	89°5	33 » . . .	33°8
4 »	77°2	44 » . . .	28°
9 »	60°7	59 » . . .	20°7
12 »	52°4	95 » . . .	13°

Les valeurs contenues dans ce dernier tableau tout comme celles obtenues aux différentes concentrations de soude et que nous ne reproduisons pas, font ressortir une transformation lente à en juger

par les lentes variations du pouvoir rotatoire. Il ne semble pas s'établir un régime d'équilibre à l'encontre de ce qui se passe avec les solutions acétiques, mais la réaction se poursuit lentement. La transformation de la semicarbazone en solution alcaline s'annonce différente de celle observée en solution acétique ; c'est effectivement ce qui a été vérifié par l'examen des produits issus de la réaction. Voici les résultats trouvés dans une expérience.

Tout d'abord, à l'ouverture du flacon on constate une odeur ammoniacale très nette ; cette odeur a été remarquée avec les solutions contenant une concentration en soude supérieure ou égale à n. La présence d'ammoniaque est due vraisemblablement à une hydrolyse de la semicarbazide sous l'action de la soude suivant l'équation :

$$NH_2.CO.NH.NH_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + NH_3 + NH_2.NH_2.$$

On sait qu'une telle hydrolyse a lieu en présence d'alcali. Nous avons bien entendu, cherché à doser la quantité d'ammoniaque ainsi formée. Pour cela, il n'était guère possible de chauffer la solution pour en distiller l'ammoniac, on risquait d'accentuer l'hydrolyse de la semicarbazide, et peut-être de la rendre totale. Nous avons préféré extraire l'ammoniac à froid, par simple barbotage dans la solution alcaline d'un courant d'air que l'on dirige ensuite dans une solution titrée d'acide sulfurique. On a recueilli 25 o/o de la quantité prévue par l'équation précédente, ce qui dénote une hydrolyse notable de la semicarbazide. Mais celle-ci ne peut provenir à son tour que d'une hydrolyse par la soude de la semicarbazone de l'acide pinonique. Finalement on doit s'attendre à une hydrolyse assez prononcée de cette semicarbazone, au moins égale à celle de l'ammoniaque dosée.

En vue d'extraire les produits de transformation de la semicarbazone de l'acide *cis*, on acidifie (rouge Congo) la solution alcaline par l'acide chlorhydrique dilué. Il se forme un précipité qui est essoré, lavé à l'eau, et séché, il représente 35 à 40 o/o de la semicarbazone mise en réaction. Après cristallisation fractionnée dans le méthanol on retrouve presque uniquement la semicarbazone de l'acide *cis*, identique à celle de départ par son point de fusion, $F = 233^o$ $(\alpha)_D = + 72^o$ (acide acétique) et par sa forme cristalline en octaèdres. Cependant en fin de cristallisation on a réussi à isoler un peu de semicarbazone de l'acide *trans*, à peine 1 o/o, caractérisée par son point de fusion $F = 221^o$ et sa forme cristalline en aiguilles. Ce premier résultat laisse présumer que la soude n'isomérise pas sensiblement la semicarbazone *cis*.

La solution aqueuse résiduelle provenant de la séparation de la semicarbazone fut extraite 7 fois à l'éther. La solution éthérée séchée, puis distillée, abandonne un résidu visqueux, représentant l'acide pinonique issu de l'hydrolyse de la semicarbazone ; il est traité ensuite par le chlorhydrate de semicarbazide dans les conditions habi-

tuelles. On récolte ainsi une semicarbazone représentant 55 o/o environ de la semicarbazone de départ. Cette semicarbazone est un mélange des deux isomères *cis* et *trans* qui sont séparés par cristallisation fractionnée dans le méthanol. On isole ainsi 80 o/o environ de cristaux octaédriques de l'isomère *cis* et 17 o/o de cristaux en aiguilles d'isomère *trans*.

En résumé, on peut dire que l'action de la soude sur la solution de semicarbazone de l'acide *cis-d*-pinonique ne produit pratiquement pas d'isomérisation. La semicarbazone qui est récupérée, 40 o/o environ, est identique à la semicarbazone de départ ; on a trouvé que 1 o/o à peine du produit avait été isomérisé. En outre, la soude hydrolyse fortement la semicarbazone, près de 60 o/o, et comme on est en milieu alcalin, on retrouve finalement les deux acides pinoniques actifs *cis* et *trans* en régime d'équilibre. Mentionnons d'autre part, que si on remplace la soude par l'ammoniaque, la transformation conserve la même allure pour une solution contenant un excès d'ammoniaque *n*, la seule concentration que nous ayons examinée. Les variations du pouvoir rotatoire restent sensiblement parallèles à celles de la solution sodique de même teneur.

Isomère trans.

La semicarbazone de l'acide *trans*-pinonique étant un peu plus soluble que l'isomère *cis*, on la trouve dans la purification du mélange en fin de cristallisation ainsi qu'on l'a exposé tout au début. Après des cristallisations répétées en 25 parties de méthanol, on arrive à l'obtenir exempte de son isomère. La semicarbazone *trans* se présente en aiguilles, F = 221° (fus. inst.) ; solubilité à 20° en 100 parties de solvant : 0,85 méthanol, 0,65 éthanol, 0,03 eau.

Pouvoir rotatoire de la semicarbazone de l'acide pinonique trans.

Méthanol	C = 0,006	$[\alpha]_D = -45°$
Ethanol	0,005	$-58°5$
Acide acétique . .	0,03	$-78°$
Eau (sel de Na) . .	0,07	$-89°$ (— 88°, indiqué par M. Delépine)

Tout comme dans le cas de l'isomère *cis*, le pouvoir rotatoire des solutions de semicarbazone *trans* ne reste pas constant, quand on opère avec l'acide acétique ou avec une solution aqueuse alcaline.

Action de l'acide acétique. — Avec une solution dans l'acide acétique à 2,3 o/o de semicarbazone *trans* on a observé les pouvoirs rotatoires relatés dans le tableau ci-dessous :

	$(\alpha)_D$		$(\alpha)_D$
Immédiatement.	— 78°	9 jours.	+ 16°
1 jour. . . .	— 61°	12 »	+ 26°
2 » . . .	— 42°	16 »	36°
3 » . . .	— 29°	21 »	43°
5 » . . .	— 5°	23 »	43°
7 » . . .	+ 10°		

En fin d'expérience, la solution acétique après traitement analogue à celui de l'isomère *cis*, fournit un résidu lequel est purifié dans le méthanol. On isole des cristaux en octaèdres, forme *cis*, F = 236°; dans les queues de cristallisation, on retrouve un peu de la forme en aiguilles F = 221°. L'une et l'autre dans des proportions assez voisines de celles que l'on peut calculer au moment de l'équilibre.

Au bout de 20 à 25 jours, le pouvoir rotatoire reste constant, et on arrive à une valeur bien voisine de celle obtenue avec la solution de la semicarbazone *cis* qui était de + 49°. Dans les deux cas l'équilibre est atteint au bout d'une vingtaine de jours. Mais l'amplitude des variations atteint 120° dans le cas présent, alors qu'avec l'isomère *cis* elle n'était que de 24°; comme ces écarts se produisent sensiblement dans le même temps, il s'ensuit que l'isomérisation de la semicarbazone *trans* est environ 5 fois plus rapide que l'isomérisation de la semicarbazone *cis*.

A l'équilibre, le pouvoir rotatoire du mélange des deux isomères reste constant, c'est ce que nous avons vérifié d'autre part en préparant des mélanges de composition connue. C'est ainsi que pour $(\alpha)_D = + 44°$ on calcule que la composition du mélange correspond à 80,5 o/o de la semicarbazone de l'acide *cis*-pinonique et 19,5 o/o de la semicarbazone de l'acide *trans*. Un tel mélange a été préparé et examiné en solution acétique à 3,33 o/o, on a trouvé un pouvoir rotatoire de + 44°5 sans variation appréciable pendant 5 jours. La concordance des deux valeurs est satisfaisante, l'écart étant de l'ordre de 1 o/o.

Ces résultats montrent que la semicarbazone *trans* est plus sensible à l'action de l'acide acétique que la semicarbazone *cis*. De plus, l'isomérisation de cette dernière ne peut fournir tout au plus que 19 o/o de la semicarbazone *trans*.

Action de la soude. — Tout comme dans les cas de l'isomère *cis*, le pouvoir rotatoire de la solution aqueuse du sel neutre de sodium de la semicarbazone de l'acide *trans*-pinonique ne reste pas constant; l'augmentation du pouvoir rotatoire est très lente mais elle devient importante dès que la solution renferme de la soude libre. Sans multiplier les essais comme nous l'avions fait avec l'isomère *cis*, l'action de la soude a été démontrée avec une solution qui en contenait un excès égal à *n*. A une concentration en semicarbazone de 4,82 o/o on a observé les variations du pouvoir rotatoire résumées dans le tableau ci-après.

u pouvoir rotatoire

	$(\alpha)_D$		$(\alpha)_D$
Immédiatement.	— 93°	16 jours. . .	+ 6°
2 jours . . .	— 78°	19 » . . .	+ 14°
3 » . . .	— 66°	23 » . . .	+ 22°
7 » . . .	— 30°	30 » . . .	+ 31°5
11 » . . .	— 10°	35 » . . .	+ 35°
13 » . . .	— 2°5	40 » . . .	+ 35°

D'après ces valeurs, on note tout au début une augmentation assez rapide du pouvoir rotatoire, plus lente à partir du 20e jour, et pratiquement nulle au bout de 35 jours. La comparaison de ces valeurs avec celles de l'isomère *cis* fait ressortir une transformation beaucoup plus rapide avec le *trans* qu'avec le *cis;* c'est ainsi qu'au bout de 13 jours par exemple on note une variation des pouvoirs rotatoires de 91° avec le *trans*, alors qu'elle n'était que de 35° avec le *cis* pour une même concentration en soude.

En fin d'expérience la solution est traitée d'une manière identique à celle provenant de l'isomère *cis;* c'est-à-dire qu'après acidification on récolte un précipité représentant près de 70 o/o du poids de la substance mise en réaction. Mais après cristallisations fractionnées dans le méthanol, ce sont surtout des cristaux en octaèdres que l'on récupère, correspondant par leur point de fusion F = 234° et leur pouvoir rotatoire + 72° (acide acétique), à l'isomère *cis*. Néanmoins en fin de cristallisation on retire un peu, de l'ordre de 5 o/o, de l'isomère mis en réaction. Ainsi, contrairement à ce qui se passe avec l'isomère *cis*, la soude isomérise la semicarbazone de l'acide *trans*, alors que l'isomérisation était insignifiante dans le cas précédent. Quant à la solution aqueuse provenant de la récupération des semicarbazones, elle fournit, après extraction à l'éther, un résidu d'acide huileux qui est traité par le chlorhydrate de semicarbazide. On récolte une semicarbazone représentant 25 o/o de la substance initialement soumise à l'action de la soude. Il s'agit ici encore d'un mélange des deux isomères que l'on sépare par cristallisation dans le méthanol. Cette séparation fournit deux fois plus de semicarbazone *cis* que de semicarbazone *trans*.

En résumé, la semicarbazone de l'acide *trans* en solution alcaline n'est pas stable; au bout de 35 jours elle a disparu en grande partie, sauf 5 o/o environ qui ont été retrouvés. La fraction qui a été transformée, 95 o/o, a fourni 65 o/o de la semicarbazone isomère, et un mélange d'acide *cis* et *trans*, dû à l'hydrolyse, avec prédominance de l'acide *cis*.

Hydrolyse de la semicarbazone de l'acide l-trans-*pinonique*. — L'hydrolyse de la semicarbazone de l'acide *trans*-pinonique, déjà effectuée par M. Delépine, a été réalisée en suivant la technique qu'il a indiquée antérieurement (1). Cette opération a été faite dans le but

de contrôler la pureté de l'acide obtenu et de vérifier qu'il était exempt d'isomère *cis*.

A une solution de 3 g. de semicarbazone F = 221°, finement pulvérisés en 12,6 cm³ de soude *n*, soit un excès de 1,2 o/o, on ajoute immédiatement 25 cm³ de solution d'acide chlorhydrique 5*n*, soit environ 10 fois la quantité théorique, on agite vivement pendant 3 à 4 minutes et aussitôt après on extrait, 6 fois au chloroforme, l'acide pinonique libéré. La solution chloroformique lavée avec quelques centimètres cubes d'eau est séchée sur sulfate de sodium, puis le solvant est distillé sous pression réduite. Le résidu est ensuite maintenu sous vide à 40° jusqu'à poids constant. L'acide *trans*-pinonique ainsi obtenu, avec un rendement quantitatif, constitue un liquide incolore, très visqueux, qui n'a pas cristallisé même après un séjour prolongé à la glacière.

Pouvoir rotatoire de l'acide trans.

Chloroforme. .	$c = 0{,}05$	$[\alpha]_D = -81°5$	(au lieu de — 77° indiqué par M. Delépine)
Ethanol . . .	0,038	— 72°	
Acide acétique .	0 033	— 74°	
Eau	0,077	— 62°	(sel de sodium)

L'acide *trans*-pinonique ainsi régénéré a été transformé en semicarbazone, suivant la technique habituelle (1), avec un rendement quantitatif. Par recristallisation dans le méthanol, une seule forme cristalline a été isolée, celle en aiguilles, F = 221° ; $(\alpha)_D$ = — 90° pour le premier jet et — 88° pour le résidu (eau, sel de sodium à 4 o/o). Ces constantes sont identiques aux précédentes, ce qui démontre que l'acide *trans*-pinonique peut être régénéré de sa semicarbazone à l'état pur sans formation d'acide *cis*.

Conclusions. — La semicarbazone de l'acide *trans*-pinonique a été préparée à partir d'un mélange liquide des deux acides pinoniques actifs *cis* et *trans*. Du mélange de semicarbazones ainsi obtenu, on a pu séparer chacune d'elles à l'état pur à l'aide de cristallisations fractionnées dans le méthanol.

En solution dans l'acide acétique, les deux semicarbazones *cis* et *trans* présentent le phénomène de la mutarotation. Un équilibre s'établit à la température ambiante, au bout d'une vingtaine de jours. A ce moment, le pouvoir rotatoire de la solution acétique est de + 44° et la proportion respective de chacune des semicarbazones correspondant à 80 o/o de l'isomère *cis* et 20 o/o de l'isomère *trans*. L'un et l'autre de ces isomères ont été effectivement isolés de la solution et caractérisés par leurs pouvoirs rotatoires respectifs.

En solution alcaline, le comportement de la semicarbazone est différent de ce qu'il était en solution acide ; en outre la transforma-

tion qui se produit avec l'isomère *cis* est de nature différente de celle qui a lieu avec l'isomère *trans*, tout au moins à en juger par la nature des produits isolés en fin de réaction.

Avec la semicarbazone de l'acide *cis*, quelle que soit la teneur en soude, le pouvoir rotatoire diminue progressivement, sans atteindre un régime d'équilibre au bout de 3 mois qu'ont duré nos essais. On a constaté que la diminution du pouvoir rotatoire était d'autant plus rapide, que la teneur en soude est elle-même plus grande, pour des teneurs variant de $n/10$ à $2{,}8n$. Dans ces conditions, l'isomérisation de la semicarbazone *cis* est très faible, 1 à 2 o/o, alors que près de 40 o/o de la semicarbazone initiale sont retrouvés inaltérés. Par contre, il s'est produit une hydrolyse importante, atteignant près de 60 o/o. Le produit acide, issu de l'hydrolyse, est un mélange des deux acides isomères *cis* et *trans* identifiés par leurs semicarbazones. Il est à remarquer que la présence des deux acides isomères n'implique pas nécessairement une isomérisation préalable de la semicarbazone qui n'a d'ailleurs pas lieu d'après ce qui vient d'être trouvé. Mais il est à présumer que l'isomérisation a porté sur l'acide *cis* régénéré de l'hydrolyse, lequel est très sensible à l'action de la soude ainsi que l'a déjà montré M. Delépine (1).

Avec la semicarbazone de l'acide *trans*, toujours en milieu alcalin, il y a superposition des deux phénomènes : isomérisation et hydrolyse. Tout d'abord, l'allure générale du phénomène est beaucoup plus rapide qu'avec le premier isomère. Le pouvoir rotatoire augmente rapidement et tend vers une valeur qui demeure constante au bout d'une quarantaine de jours avec une lessive de soude n ; à ce moment, on retrouve près de 60 o/o de semicarbazone composée surtout de la semicarbazone *cis*, avec de petites quantités seulement de semicarbazone *trans* initiale. En outre, on récolte un mélange d'acides libres *cis* et *trans*.

Enfin l'acide *trans*-pinonique s'obtient, exempt d'acide *cis*, par hydrolyse chlorhydrique rapide de sa semicarbazone.

Paris, Collège de France,
Laboratoire de Chimie organique.

BIBLIOGRAPHIE

1. M. Delépine. — *Bull. Soc. Chim.*, 1936 [5], **3**, 1369.
2. M. Delépine et M. Badoche. — *Ann. de Chim.*, 1948 [12], **3**, 573, 585 ; *C. R. Ac. Sc.*, 1949, **228**, 19.

SUR LE COMPORTEMENT DE L'ALUMINE ET DE L'OXYDE DE TITANE VIS-A-VIS DES OXYDES DE FER

Par Emile POUILLARD

INTRODUCTION

Les réactions dans l'état solide ont fait ces dernières années l'objet de nombreuses publications, congrès et colloques internationaux, travaux qui ont permis d'envisager de façon nouvelle les échanges d'ions entre cristaux. La grande précision apportée aux méthodes d'investigation : diffraction par les rayons X, analyses thermiques diverses, a fourni des techniques assez fines pour suivre l'évolution de ces réactions.

Les oxydes de fer se placent au premier rang des solides étudiés, non seulement à cause de leur importance scientifique intrinsèque, mais aussi à cause de l'intérêt qu'ils présentent dans de nombreux domaines industriels : réactions du haut fourneau, catalyse, aimants permanents, pigments minéraux, etc... Ainsi furent précisées la structure et les propriétés physicochimiques des oxydes de fer : protoxyde, magnétite, sesquioxyde sous ses deux formes et les solutions solides qu'ils peuvent donner. Il fut alors possible d'étudier la substitution de certains ions métalliques, par d'autres ions de même valence ou de valence moindre, conférant aux solutions solides obtenues des propriétés physicochimiques et structurales nouvelles. Ces substitutions portaient surtout sur les ions ferreux du protoxyde de fer que l'on remplaça par des ions bivalents et sur ceux de la magnétite, qui furent remplacés par des ions mono- ou bivalents. L'oxydation de ces magnétites substituées conduisit à des sesquioxydes cubiques de fer doués d'une stabilité considérablement plus grande que celle de l'oxyde pur. On put en déduire certaines propriétés du sesquioxyde cubique, dont l'étude directe était rendue impossible du fait de sa grande instabilité.

Ann. de Chim., 12e série, t. 5 (Mars-Avril 1950).

Mais la substitution des ions ferriques était presque inconnue, sauf sur le sesquioxyde rhomboédrique, qui avait fait l'objet de quelques études fragmentaires. Nous avons complété cette étude en approfondissant la connaissance des solutions solides entre le sesquioxyde rhomboédrique de fer et les sesquioxydes d'alumine et de chrome. Nous avons montré par ailleurs que la réduction de ces solutions solides conduit à des magnétites substituées où certains ions ferriques sont remplacés par des ions trivalents. Enfin l'alumine s'est révélée capable de stabiliser le sesquioxyde cubique, en donnant des solutions solides douées de propriétés tout à fait remarquables.

Connaissant l'action d'ions mono-, bi- et trivalents sur les oxydes de fer, il nous sembla nécessaire d'étudier l'action d'un élément tétravalent. On sait qu'il existe, dans la nature, quelques composés oxygénés du fer et du titane, dont les propriétés sont d'ailleurs assez mal connues. Nous avons reconstitué au laboratoire certains de ces composés naturels, effectué la synthèse de titanate et oxydes mixtes nouveaux, et étudié les solutions solides qu'ils peuvent donner avec les oxydes de fer.

Nous avons fait appel pour nos recherches, principalement à deux méthodes de choix :

— l'analyse thermomagnétique de précision qui permet de suivre l'évolution de produits ferromagnétiques en fonction de la température,

— la diffraction par les rayons X, qui précisa la composition et la structure des phases en présence, après recuit à une température donnée.

A côté de ces méthodes fondamentales, nous avons dû faire appel à d'autres techniques : l'analyse thermique, l'analyse chimique, en exigeant toujours une haute précision de toutes ces méthodes.

Notre travail se divise en deux parties :

I. — Substitution des ions ferriques dans les oxydes de fer par ions trivalents.

II. — Etude du système ternaire $TiO_2 — Fe_2O_3 — FeO$.

PREMIÈRE PARTIE

SUBSTITUTION DES IONS FERRIQUES PAR D'AUTRES IONS TRIVALENTS

La substitution des ions ferriques des oxydes de fer n'a fait l'objet que d'un petit nombre d'études. Seules furent examinées les substitutions des ions Fe^{+3} dans le sesquioxyde rhomboédrique par les ions Al^{+3} et Cr^{+3}. Ce choix se comprenait facilement :

— les rayons atomiques des ions Fe^{+3}, Al^{+3} et Cr^{+3} sont voisins,

— la structure des sesquioxydes est la même et le réseau d'oxygène identique. Nous avons repris cette étude, non seulement pour contrôler ces résultats, mais afin de bien connaître ces composés, bases de nos études ultérieures.

La substitution des ions ferriques de la magnétite par des ions de même valence n'avait jamais été observée. Il nous parut donc très intéressant d'essayer de les obtenir par réduction des sesquioxydes de Fe et Al, ou de Fe et Cr.

L'oxydation des magnétites substituées par des ions mono- ou bivalents donnant lieu à des sesquioxydes cubiques de fer stabilisés, il était très important de savoir si les magnétites substituées par ions trivalents donnaient naissance à des composés analogues.

Cette première partie de nos recherches se divise naturellement en 3 chapitres :

I. — Substitution des ions Fe^{+3} dans $Fe_2O_3\alpha$.

II. — Substitution des ions Fe^{+3} dans Fe_3O_4.

III. — Substitution des ions Fe^{+3} dans $Fe_3O_3\gamma$.

L'étude de l'évolution de ces solutions solides en fonction de la température ne fut possible que grâce à certaines caractéristiques de l'analyse thermomagnétique :

— détermination très précise des températures des points remarquables (à $\pm$ 1° près),

— enregistrement graphique à grande échelle.

Cette méthode devenue très sensible nous permit de suivre de façon continue l'évolution à chaque température des propriétés magnétiques de certaines solutions solides. La diffraction par les

rayons X nous indiqua à des températures soigneusement fixées, les changements de structure qu'avaient subis nos échantillons entre deux chauffages successifs.

I. — Substitution des ions ferriques dans $Fe_2O_3\alpha$

Nous ne mentionnerons et ne retiendrons ici que les principaux travaux ayant trait aux solutions solides entre $Fe_2O_3\alpha$ et Al_2O_3 d'une part, $Fe_2O_3\alpha$ et Cr_2O_3 d'autre part. L'analyse thermodilatométrique permit à Chaudron et Forestier (1) de déterminer les points remarquables de ces solutions solides, et de conclure à l'existence de solutions solides limitées, ferromagnétiques de Al_2O_3 et Cr_2O_3 dans $Fe_2O_3\alpha$. Passérini par diffraction par les rayons X, mit en évidence deux solutions solides rhomboédriques, limitées entre $Fe_2O_3\alpha$ et $Al_2O_3\alpha$, et une solution solide rhomboédrique, totale entre $F_2O_3\alpha$ et Cr_2O_3. Une recherche nouvelle était nécessaire pour concilier ces faits apparemment contradictoires : $Fe_2O_3\alpha$ et Cr_2O_3 donneraient lieu à des solutions solides totales, mais le point de Curie tendrait vers une limite.

Dans ces travaux il n'est pas fait allusion à l'évolution thermique que subissent ces solutions solides $Fe_2O_3 — Al_2O_3$, mais seul est considéré l'état final. Or, on sait que l'alumine présente deux formes cristallographiques différentes : la forme métastable (γ) cubique, qui se transforme irréversiblement par chauffage en la forme stable (α) rhomboédrique. Les structures de ces variétés d'alumine sont très voisines de celles du sesquioxyde de fer.

Lors du recuit d'un gel d'alumine précipité, apparaît intermédiairement la forme métastable (γ) qui se transforme ultérieurement en la forme stable (α). L'étude de la transformation $Al_2O_3\gamma \rightarrow Al_2O_3\alpha$ a fait l'objet de nombreux travaux (3 à 5), mais fait assez surprenant, les auteurs utilisent la seule méthode de diffraction par les rayons X, pour déterminer la température de cette transformation. Nous avons relevé des divergences notables pour cette température : 750° à 1 500°. Il nous a donc semblé très important de déterminer plus exactement ce point, ou tout au moins de rechercher la raison de la grande variété des résultats publiés. Enfin il était très intéressant de voir si Fe_2O_3 pouvait influencer les caractéristiques de cette transformation.

Préparation des produits. — Les mélanges d'hydrates sont précipités à partir des solutions titrées des chlorures. Les précipités sont filtrés, lavés et séchés, puis recuits à température bien déterminée pendant un temps donné. Toutes les compositions sont exprimées en molécules pour 100 molécules du mélange des oxydes.

A. — Solutions solides $Fe_2O_3\alpha — Al_2O_3$. — Deux questions nous intéressent particulièrement : l'étude des solutions solides rhomboé-

driques d'une part, l'évolution thermique de l'alumine en présence de sesquioxyde de fer d'autre part. Aussi fallait-il déterminer la zone de température où nous devions travailler. Des essais préliminaires nous ont montré qu'un recuit d'une heure aux environs de 1 000° suffisait à transformer l'alumine en sa forme stable. Par ailleurs, il est connu (6) que la cristallisation de Al_2O_3 ne peut avoir lieu à température inférieure à 600°. En conséquence, nous avons recuit pendant une heure les précipités d'hydrates à des températures bien définies, s'échelonnant entre 600° et 900°.

Nature des phases. — Nous examinerons maintenant les différentes phases rencontrées dans l'étude du système Fe_2O_3 — Al_2O_3, suivant la composition des échantillons et leur température de recuit.

a) *Produits très riches en* Fe_2O_3. — L'analyse thermomagnétique et les rayons X mettent en évidence une solution solide rhomboédrique, de base $Fe_2O_3\alpha$, $(Fe_{1-x}, Al_x)_2O_3$, limitée à 10 o/o mol. Al_2O_3 ($x = 0{,}10$). Cette mise en solution solide d'alumine dans le sesquioxyde de fer, entraîne une variation concomitante du point de Curie, qui passe de 675° (pour $Fe_2O_3\alpha$ pur) à 611° (pour la solution solide limite) et des paramètres cristallins de $a = 5{,}41$ Å ; $\alpha = 55°17'$ (pour Fe_2O_3 pur) à $a = 5{,}39$ Å $\alpha = 55°30'$ (pour la solution solide limite). Nous appellerons (α) cette solution solide.

L'allure des courbes thermomagnétiques ne présente aucun changement vis-à-vis de celle de $Fe_2O_2\alpha$ pur : on y observe toujours le phénomène d'aimantation à chaud (8) caractéristique de cet oxyde. Le tableau suivant montre les variations du point de Curie de cette solution solide en fonction de la teneur en alumine.

o/o mol. Al_2O_3. . . .	0	5	7	10	20	30
x.	0	0,05	0,07	0,10	0,10	0,10
P. de C.	675°	632°	620°	611°	611°	611°

b) *Produits à teneur moyenne en* Al_2O_3. — Les rayons X et l'analyse thermomagnétique montrent l'existence de deux solutions solides : la solution solide de base $Fe_2O_3\alpha$, (α), limitée à $x = 0{,}10$, et une solution solide rhomboédrique dite (α'), de base $Al_2O_3\alpha$, $(Al_{1-x'}, Fe_{x'})_2O_3\alpha$, limitée à $x' = 0{,}09$. Cette solution solide (α') est paramagnétique et possède des paramètres cristallins notablement différents de ceux de Al_2O_3 : $a = 5{,}16$ Å, $\alpha = 55°26'$.

c) *Produits riches en alumine.* — Nous n'avons jamais rencontré la forme stable (α), par recuit de 1 heure à température inférieure ou égale à 900° d'un gel d'alumine précipité, mais toujours la forme métastable (γ). L'addition de petites quantités de Fe_2O_3 ne fait pas varier sensiblement le paramètre cristallin de l'alumine cubique. Les raies de diffraction larges et floues de $Al_2O_3\gamma$ ne permettent d'ailleurs aucune détermination précise de ce paramètre. Suivant la température de recuit, dans un domaine plus ou moins grand, voisin de l'alumine pure, on n'observe qu'une seule solution solide, cubique, de base $Al_2O_3\gamma$, $(Al_{1-y}, Fe_y)_2O_3\gamma$. Cette solution solide dite (γ) n'est pas ferromagnétique et son paramètre ne varie sensiblement pas, demeurant égal à 7,95 Å.

Le tableau I résume ces résultats.

Influence de Fe_2O_3 *sur la transformation* $Al_2O_3\gamma \rightarrow Al_2O_3\alpha$. — L'observation du tableau I permet la constatation suivante : le passage de la structure cubique à la structure rhomboédrique, pour un temps de recuit donné, a lieu à température d'autant plus basse que la teneur en Fe_2O_3 est plus grande. Autrement dit, la présence de Fe_2O_3 abaisse la température de transformation de l'alumine.

La transformation de la solution solide cubique $(Al_{1-y}, Fe_y)_2O_3\gamma$, donne naissance à une ou deux solutions solides suivant la teneur en Fe_2O_3 :

a) Si la teneur en Fe_2O_3 est telle que $y \leqslant 0{,}09$:

$$\underset{\text{sol. sol. } (\gamma)}{(Al_{1-y}, Fe_y)_2O_3\gamma} \rightarrow \underset{\text{sol. sol. } (\alpha')}{(Al_{1-x'}, Fe_{x'})_2O_3\alpha}$$

avec $x' = y$.

b) Si la teneur en Fe_2O_3 est telle que $y > 0{,}09$:

$$\underset{\text{sol. sol. } (\gamma)}{(Al_{1-y}, Fe_y)_2O_3\gamma} \rightarrow a\underset{\text{sol. sol. } (\alpha')}{(Al_{1-x'}, Fe_{x'})_2O_3\alpha} + (1-a)\underset{\text{sol. sol. } (\alpha)}{(Fe_{1-x}, Al_x)_2O_3\alpha}$$

avec $x' = 0{,}09$ et $x = 0{,}10$.

On constate que dans ce cas la solution solide cubique (γ) se décompose en les deux solutions solides rhomboédriques (α') et (α) dont les quantités relatives sont fixées par $a = \dfrac{0{,}90 - y}{0{,}81}$.

On peut porter sur un graphique (fig. 1) les teneurs en Fe_2O_3 des produits étudiés en abscisses, et en ordonnées les températures de recuit (T) de ces produits, afférentes à une durée de recuit de 1 heure. A chaque point du plan correspond un échantillon de composition globale définie par son abscisse, recuit pendant 1 heure à une certaine température définie par son ordonnée. Ces points seront

figurés conventionnellement par des cercles, des triangles pleins ou des triangles simples selon qu'ils représentent :

— la solution solide (γ),
— la solution solide (α'),
— les deux solutions solides (α) et (α').

Il apparaît nettement sur ce diagramme deux domaines séparés par une courbe : celui des solutions solides cubiques et celui des solutions solides rhomboédriques. L'ordonnée d'un point de cette courbe représente la température de transformation de la phase cubique définie par son abscisse en un temps de recuit de 1 heure.

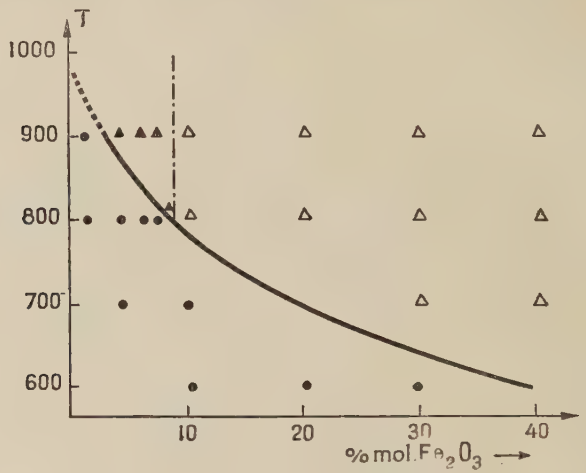


Fig. 1. — Diagramme d'équilibre des phases du système Al_2O_3 — Fe_2O_3 entre 600 et 1 000°.

L'extrapolation de la courbe à la valeur « zéro » des abscisses donne la température de transformation de l'alumine pure (975°), afférente à un recuit de 1 heure.

Nous avons voulu déterminer la température de transformation instantanée de l'alumine par la méthode habituellement utilisée dans ce cas, à savoir l'analyse thermique différentielle. La courbe ne comporte aucune anomalie mentionnant cette transformation. Nous avons donc cherché l'énergie mise en jeu dans la transformation irréversible :

$$Al_2O_3\gamma \rightarrow Al_2O_3\alpha + q.$$

Cette transformation est exothermique, mais la valeur de q est très faible et même voisine de zéro. Les tables de constantes Landolt permettent de calculer la chaleur de réaction :

$$Al_2O_{3am.} \rightarrow Al_2O_3\alpha + 8{,}0 \text{ cal.}$$

Or ces 8 calories représentent la somme $q + q'$ des chaleurs des deux réactions :

$$Al_2O_{3am.} \rightarrow Al_2O_3\gamma + q'$$
$$Al_2O_3\gamma \rightarrow Al_2O_3\alpha + q.$$

Par suite on peut voir que q doit être relativement faible. Il n'est donc pas étonnant qu'une analyse thermique avec un appareil cependant très sensible n'ait montré aucune anomalie, alors que la transformation avait pourtant eu lieu, comme un diagramme de rayons X nous a permis de le constater. De même la susceptibilité magnétique

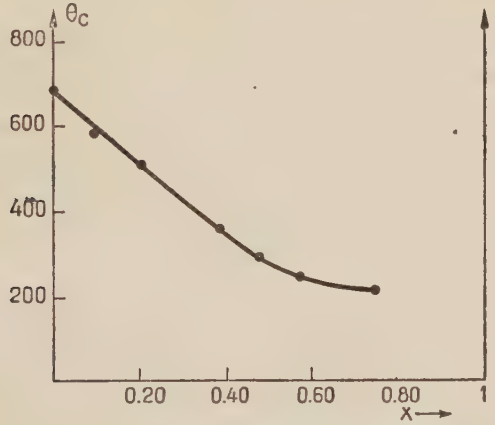


Fig. 2. — Variation du point de Curie des solutions solides $(Fe,Cr)_2O_3$ en fonction de la teneur en oxyde de chrome.

de l'alumine ne subit aucune variation appréciable, lorsqu'on passe d'une forme cristallographique à l'autre. On comprend maintenant pourquoi les nombreux auteurs qui étudièrent cette réaction firent appel à la diffraction par les rayons X. Chacun d'eux ayant choisi un temps de recuit arbitraire et opérant par paliers de température, c'est dans ce fait qu'il faut chercher la diversité des températures de transformation mentionnées (750° à 1 500°).

En résumé, deux facteurs influent sur la détermination de cette température :

1° la durée de recuit, comme Lacombe et Beaujard (7) l'avaient soupçonné,

2° la présence de certaines impuretés, qui comme Fe_2O_3 peuvent donner des solutions solides avec l'alumine.

B. — Solutions solides $Fe_2O_3 - Cr_2O_3$. — Le sesquioxyde de chrome ne présente qu'une seule forme cristalline rhomboédrique, isomorphe de $Fe_2O_3\alpha$, avec les paramètres $a = 5{,}33$ Å et $\alpha = 55°0'$.

Les rayons X et l'analyse thermomagnétique mettent en évidence une solution solide totale entre $Fe_2O_3\alpha$ et Cr_2O_3, entraînant une variation continue des paramètres et du point de Curie de $Fe_2O_3\alpha$, solution solide que l'on peut schématiser : $(Fe_{1-x}, Cr_x)_2O_3$ avec $0 \leqslant x \leqslant 1$. La détermination des températures des points de Curie, par l'analyse thermomagnétique, permet de tracer (fig. 2) la courbe $\theta_c = f(x)$. L'examen de cette courbe conduit aux constatations suivantes :

a) dans une première zone, jusque $x = 0{,}45$, le point de Curie diminue de façon sensiblement linéaire avec x, depuis 675° (pour $Fe_2O_3\alpha$ pur) à 291° (pour $x = 0{,}45$),

b) dans une seconde zone, pour $0{,}45 < x < 0{,}76$, le point de Curie varie sensiblement peu et semble se stabiliser ; en effet, il passe de 291° pour $x = 0{,}45$ à 220° pour $x = 0{,}76$. L'allure de ces courbes avait conduit Forestier (1) à admettre une solution solide limitée entre Cr_2O_3 et $Fe_2O_3\alpha$, à 45 o/o mol. Cr_2O_3. L'étude par les rayons X a montré qu'il n'en est rien. Il ne s'agit donc pas d'une limite de température des points de Curie, coïncidant avec une limite de substitution, mais d'un changement de la loi de variation des points de Curie,

c) une troisième zone, correspondant à $x > 0{,}76$, montre des produits non ferromagnétiques à température ordinaire. L'examen d'un produit très riche en Cr_2O_3 ($x = 0{,}91$) effectué dans l'hydrogène liquide (1) ne fait pas apparaître de point de Curie à température supérieure à 15° K.

Le tableau II résume ces résultats.

C. — Conclusions. — L'étude de l'influence des ions trivalents sur $Fe_2O_3\alpha$ nous amène aux conclusions suivantes :

1° Nous avons mis en évidence la possibilité de substituer dans le sesquioxyde rhomboédrique de fer, certains ions Fe^{+3} par des ions Al^{+3} et Cr^{+3} et également les ions Al^{+3} et Cr^{+3} par des ions Fe^{+3} dans Al_2O_3 et Cr_2O_3. La substitution de Fe_2O_3 par l'alumine condui à deux solutions solides rhomboédriques, limitées, l'une de base $Al_2O_3\alpha$, l'autre de base $Fe_2O_3\alpha$, ferromagnétique. Le sesquioxyde de chrome donne lieu à toute une gamme de solutions solides totales avec Fe_2O_3.

2° Nous avons pu voir que si la formation de solutions solides totales $(Fe_{1-x}, Cr_x)_2O_3\alpha$ entraîne une variation continue et sans ano-

(1) Nous remercions M. Guillaud, Directeur de Recherches du C. N. R. S. (Bellevue), de s'être chargé de cette détermination.

malie des paramètres cristallins, les points de Curie suivent une loi de variation toute différente. En effet la courbe de variation du point de Curie en fonction de x n'est pas linéaire, comme on l'observe généralement dans le cas des solutions solides totales.

3° Nous avons montré l'influence de Fe_2O_3 sur la transformation de l'alumine cubique métastable en alumine rhomboédrique stable, Fe_2O_3 favorisant l'évolution de l'alumine vers son état le plus stable. Nous avons mis en évidence l'impuissance des méthodes physico-chimiques usuelles à déterminer la température de transformation instantanée de l'alumine. Seule la diffraction par les rayons X permet cette détermination, et par suite fait intervenir la durée du recuit auquel les échantillons sont soumis.

Tableau I

% mol. Al_2O_3	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	1	2	3	4	5	6	7	8	9	100
Recuit 1 heure 900°	(α)		$a = 5{,}39$ Å $\alpha = 55°30'$ (α) + $a = 5{,}16$ Å $\alpha = 55°26'$ (α')								(α')						$a = 7{,}95$ Å (γ)			
Recuit 1 heure 800°	(α)		(α) + (α')								(α')		(γ)							
Recuit 1 heure 700°	(α)		(α) + (α')								(γ)									
Recuit 1 heure 600°	(α)		(α) + (α')								(γ)									

Tableau II

x	Point de Curie	Constantes cristallines		
		a	α	V mol.
0	675° C	5,41 Å	55°17′	49,9 Å^3
0,10	590° C			
0,21	508° C	5,39	55°25′	49,1
0,37	360° C	5,37	55°30′	49,0
0,47	291° C			
0,59	247° C	5,36	55°32′	48,8
0,76	220° C	5,35	55°15′	48,1
0,91	< 15° K ?			
1		5,33	55°0′	47,3

II. — Substitution des ions ferriques dans Fe_3O_4

Dans une étude antérieure, Michel (8) examina l'action d'oxydes de métaux alcalins (Na, K) sur les propriétés de la magnétite ; ainsi furent mises en évidence des variations concomitantes du paramètre cristallin et du point de Curie d'une part, de la teneur en oxyde d'autre part. Ces résultats montraient la possibilité de remplacer des ions Fe^{+2} par des ions monovalents, avec formation de magnétites substituées du type :

$$[Fe^{+3}_{2+x}, Fe^{+2}_{1-x}, Na^{+1}_{x}]O_4.$$

La formation de telles magnétites substituées ne peut se faire qu'en respectant les trois conditions suivantes :

1° Stabilité du réseau d'oxygène : la position des ions O^{-2} dans le

réseau ne subit aucun changement ; le squelette d'oxygène est immuable et délimite un certain nombre de lacunes, de nature différente, ou « sites cristallographiques » dans lesquelles peuvent se placer les ions métalliques.

2° Fixité du nombre de cathions : parmi les lacunes créées par le groupement des atomes d'oxygène, certaines seulement peuvent être occupées. Par suite quelles que soient les substitutions effectuées, le nombre total des cathions doit demeurer constant.

3° Neutralité électrique du réseau : la maille cristalline comportant par exemple m ions O^{-2}, le nombre de charges négatives étant $2m$, il est nécessaire que le nombre total de charges positives apportées par les cathions soit également $2m$, pour que le réseau soit électriquement neutre.

On peut donc schématiser ainsi la formation des magnétites substituées par des ions monovalents :

$$2Fe^{+2} \rightleftarrows Fe^{+3}M^{+1}.$$

C'est-à-dire que lorsqu'un ion monovalent prend la place d'un ion ferreux, un autre ion ferreux devient ferrique. Cette théorie est vérifiée à la fois par l'analyse chimique et l'expérience. En effet Kördes (16), s'appuyant sur des faits analogues, substitua dans le spinelle $(Al_2^{+3}, Mg^{+2})O_4$, la totalité des ions Mg^{+2} par des ions Li^{+1} d'après le schéma :

$$[Al_{2+x}^{+3}, Mg_{1-x}^{+2}, Li_x^{+1}]O_4$$

avec $x = 0{,}5$ ce qui conduit à Al_5LiO_8. Il vérifia par les rayons X que ce composé présentait toujours la structure spinelle.

Peu de temps après, Bénard (9) dans son travail de thèse, étudia l'influence d'oxydes tels que MnO, MgO, NiO, CuO, ..., sur les équilibres entre oxydes de fer, et établit ainsi un mécanisme de substitution des ions ferreux de la magnétite par des ions bivalents. Ce mécanisme peut s'écrire :

$$[Fe_2^{+3}, Fe^{+2}]O_4 + xMO \rightarrow [Fe_2^{+3}, Fe_{1-y}^{+2}, M_y^{+2}]O_4 + [M_{x-y}, Fe_y]O$$

avec production d'une magnétite substituée et d'un oxyde mixte. Ces magnétites substituées montrent par rapport à la magnétite pure un point de Curie abaissé et un paramètre cristallin modifié du fait de la substitution.

Bénard essaya de même la substitution des ions Fe^{+3} par un métal trivalent dans le réseau de la magnétite, en chauffant ensemble Fe_3O_4 et M_2O_3 (M = Al ou Cr) et montra que la substitution était nulle. Nous avons essayé de réaliser cette substitution par une autre méthode, à savoir la réduction des solutions solides rhomboédriques des systèmes $Fe_2O_3\alpha - Al_2O_3$ et $Fe_2O_3\alpha - Cr_2O_3$.

Préparation des produits. — Les solutions solides rhomboédriques obtenues antérieurement sont réduites par un courant d'hydrogène à température aussi basse que possible pendant 1 heure environ. Vers 400° on constate que la masse noircit et devient fortement ferromagnétique. Afin d'éviter que les traces d'oxygène contenues dans l'hydrogène réoxydent les préparations lors du refroidissement, on fait d'abord passer le gaz réducteur sur de l'amiante platinée vers 1 000°. Nous allons montrer que l'on obtient ainsi des magnétites substituées du type :

$$[Fe^{+3}_{2-y}, M^{+3}_{y}, Fe^{+2}]O_4$$

y pouvant prendre toutes les valeurs possibles entre zéro et une valeur limite. Cette manière d'envisager la formation de magnétites substituées est justifiée par l'analyse chimique. En effet, pour des valeurs de y inférieures à la valeur limite, on trouve :

$$\frac{[Fe^{+3}] + [Al^{+3}]}{[Fe^{+2}]} = 2.$$

Pour la facilité de l'exposition, nous utiliserons concurremment pour caractériser une magnétite substituée, le taux y de la substitution et le o/o mol.M_2O_3, compté sur le produit initial avant réduction.

Magnétites substituées par l'alumine. — 1° *Etude thermomagnétique.* — Toutes les analyses ont été faites dans ampoules de pyrex vides d'air. On constate une diminution continue du point de Curie depuis 575° pour Fe_3O_4 jusque 535° (produit initial à 10 o/o mol. Al_2O_3, ce qui correspond à $y = 0{,}30$). Pour des produits plus riches en alumine, le point de Curie demeure fixe à 535°. Les courbes thermomagnétiques présentent en outre les phénomènes suivants :

— L'intensité d'aimantation, pour un poids de produit et un champ d'aimantation donnés, diminue lorsque la teneur en alumine croît.

— Les échantillons suffisamment riches en alumine comportent outre la magnétite substituée limite, un certain excédent d'alumine cubique qui joue le rôle de dispersant vis-à-vis de cette magnétite, et les courbes prennent l'allure caractéristique des produits microcristallins (8).

Il était logique de rechercher si le taux de substitution limite des ions Fe^{+3} par A^{+3} pouvait varier en fonction de la température. Nous avons recuit pendant plusieurs heures sous vide et trempé énergiquement à l'eau, une magnétite substituée au maximum en présence d'alumine cubique. L'analyse thermomagnétique et les rayons X n'ont mis en évidence aucune variation de la valeur limite de y.

2° *Examen aux rayons X.* — L'examen aux rayons X avec anticathode de fer confirme les résultats de l'analyse thermomagnétique :

a) produits initiaux de 0 à 10 o/o mol. Al_2O_3 : les diagrammes ne mettent en évidence qu'un seul système de raies, identifié comme celui de la magnétite (type $H1_1$) avec variation continue du paramètre de $a = 8,413$ Å (pour Fe_3O_4 pur) à $a = 8,365$ Å (pour la magnétite substituée limite correspondant à $y = 0,30$) ;

b) produits initiaux à teneur en Al_2O_3 supérieure à 10 o/o mol. Une seconde phase apparaît sur les diagrammes, $Al_2O_3\gamma$. Les raies caractéristiques de l'alumine cubique sont larges et floues et d'autant plus intenses que la teneur du produit en alumine est plus élevée. Le tableau suivant résume ces résultats.

o/o mol. Al_2O_3 initial.	0	1	3	5	7	10	20
y	0	0,03	0,09	0,15	0,21	0,30	0,30
P. de C.	575	571	560	548	545	535	535
a	8,413	8,403	8,390	8,381	8,375	8,365	8,365

3° *Interprétation des résultats.* — *a*) On peut conclure à l'existence de solutions solides d'Al_2O_3 dans la magnétite par substitution de certains ions Fe^{+3} par des ions Al^{+3} avec respect des trois conditions précédemment énoncées. La réduction s'adressant à deux solutions solides rhomboédriques :

$$(Fe_{1-x}, Al_x)_2O_3 (x = 0,10) \quad \text{et} \quad (Al_{1-x'}, Fe_{x'})_2O_3 (x' = 0,09),$$

et la magnétite substituée limite correspondant à $x = 0,10$, on pourrait conclure que seule la première solution solide rhomboédrique est touchée par la réduction. La présence d'alumine cubique sur les diagrammes de rayons X montre bien que la deuxième solution solide est réduite également.

b) Nous avons donc été amené à chercher un mécanisme qui rende compte de la réduction des deux solutions solides rhomboédriques :

1. — Le produit initial a une teneur en alumine inférieure ou égale à 10 o/o mol. Dans ce cas la réduction s'adresse à une seule phase, la solution solide $(Fe_{1-x}, Al_x)_2O_3$ avec $x \leqslant 0,10$. On peut schématiser ainsi la réduction :

$$3(Fe^{+3}_{1-x}, Al^{+3}_x)_2O_3 + H_2 \rightarrow H_2O + 2[Fe^{+3}_{2-y}, Al^{+3}_y, Fe^{+2}]O_4$$

avec $y = 3x$, d'où $y \leqslant 0,30$.

2. — Le produit initial a une teneur en alumine supérieure à 10 o/o mol. La réduction s'adresse alors aux deux solutions solides rhomboédriques :

$$(Fe_{1-x}, Al_x)_2O_3 \quad \text{et} \quad (Al_{1-x'}, Fe_{x'})_2O_3$$

avec $x = 0{,}10$ et $x' = 0{,}09$.

La première solution solide se réduit comme précédemment en donnant la magnétite substituée limite, et la seconde suivant le schéma :

$$3(Al^{+3}_{1-x'}, Fe^{+3}_{x'})_2O_3 + H_2 \rightarrow H_2O + o[Fe^{+3}_{2-y}, Al^{+3}_{y}, Fe^{+2}]O_4 + bAl_2O_3.$$

La magnétite substituée est au maximum de substitution et $y = 0{,}30$. La quantité d'alumine cubique produite par cette réaction est définie par les coefficients a et b :

$$a = \frac{2x'}{0{,}09} \quad \text{et} \quad b = 3(1 - x').$$

Nous insistons particulièrement sur ce fait remarquable : une solution solide de base $Al_3O_3\alpha$ *rhomboédrique* donne par réduction une magnétite substituée et $Al_2O_3\gamma$ *cubique*.

c) Le mécanisme de la réduction, tel que nous l'avons observé, permet d'interpréter certains résultats d'Olmer (10) qui étudia la cinétique de la réduction de Fe_2O_3 en présence d'Al_2O_3 à température linéairement croissante. En particulier la formation de magnétites substituées explique pourquoi la réduction de solutions solides $(Fe, Al)_2O_3$ à l'état $(Fe + Al_2O_3)$ nécessite des températures plus élevées que Fe_2O_3 pur.

Magnétites substituées par le sesquioxyde de chrome. — 1° *Résultats.* — La réduction des solutions solides $(Fe_{1-x}, Cr_x)_2O_3$ à teneur inférieure à 12 o/o mol. Cr_2O_3 ($x \leqslant 0{,}12$) conduit à des magnétites substituées où certains ions Fe^{+3} sont remplacées par des ions Cr^{+3} du type $[Fe^{+3}_{2-y}, Cr^{+3}_{y}, Fe^{+2}]O_4$.

L'analyse thermomagnétique montre un abaissement continu du point de Curie de 575° (pour Fe_3O_4) à 560° pour la magnétite substituée limite (correspondant à la réduction d'une solution solide $(Fe, Cr)_2O_3$ à 12 o/o mol. Cr_2O_3, d'où $y_{\text{lim.}} = 0{,}36$).

Comme dans le cas de l'alumine, cette limite de substitution ne varie pas en fonction de la température. De même la diffraction par les rayons X met en évidence cette magnétite substituée par variation du paramètre cristallin de $a = 8{,}41$ Å (pour Fe_3O_4 pur) à $a = 8{,}31$ (pour la magnétite substituée limite).

La réduction d'échantillons à teneur en $Cr_2O_3 > 12$ o/o mol. conduit à la magnétite substituée limite et à du sesquioxyde de chrome. Le tableau suivant résume ces résultats.

2° *Interprétation.* — *a*) Cette étude met bien en évidence la substitution possible de certains ions Fe^{+3} par des ions Cr^{+3} dans le réseau de la magnétite. Comme le faisait prévoir la proximité des rayons ioniques de Fe^{+3} et Cr^{+3}, plus voisins l'un de l'autre que les rayons ioniques de Fe^{+3} et Al^{+3}, on aboutit à une substitution plus importante que dans le cas de l'alumine.

o/o mol. Cr_2O_3 dans le produit initial. . .	0	4,5	10	12	21	37
y.	0	0,135	0,30	0,36	0,36	0,36
P. de C.	575	569	563	560	560	560
a.	8,41	8,38	8,34	8,31	8,31	8,31

b) Nous pouvons interpréter le mécanisme de la substitution par réduction, de la même manière que dans le cas de l'alumine :

$$3(Fe^{+3}_{1-x}, Cr^{+3}_{x})_2O_3 + H_2 \rightarrow H_2O + a[Fe^{+3}_{2-y}, Cr^{+3}_{y}, Fe^{+2}]O_4 + bCr_2O_3.$$

Fe_2O_3 et Cr_2O_3 donnant lieu à des solutions solides totales, on a $0 \leqslant x \leqslant 1$. Deux cas se présentent suivant la teneur en Cr_2O_3 de la solution solide rhomboédrique :

Premier cas : $x \leqslant 0,12$. — On aboutit uniquement à une magnétite substituée, sans excès de Cr_2O_3. Par suite :

$$\left.\begin{matrix} a = 2 \\ b = 0 \end{matrix}\right\} \quad y = 3x \qquad \text{et} \qquad y \leq 0,36.$$

Deuxième cas : $x > 0,12$. — La solution solide rhomboédrique se décompose alors en deux phases, la magnétite substituée limite et du sesquioxyde de chrome. Par suite $y = 0,36$ et les quantités relatives de magnétite substituée limite et de Cr_2O_3 sont fixées par les coefficients :

$$a = \frac{(1-x)}{0,44} \qquad \text{et} \qquad b = 3\left[x - \frac{(1-x)y}{2,64}\right]$$

avec $y = 0$, $a = 0$, $b = 3$ quand $x = 1$.

La substitution des ions Fe^{+3} par les ions Cr^{+3} dans le réseau de la magnétite s'arrête quand 1 Fe^{+3} sur 6 est remplacé par Cr^{+3}, la substitution se faisant ion par ion avec respect des trois conditions précitées.

Conclusions. — La méthode de préparation que nous avons adoptée conduit bien à la substitution des ions ferriques de la magnétite par des ions de métaux trivalents. Nous avons pu attribuer à ces magnétites substituées la formule générale $[Fe^{+3}_{2-y}, M^{+3}_{y}, Fe^{+2}]O_4$ avec $y \leqslant 0{,}30$ pour M = Al et $y \leqslant 0{,}36$ pour M = Cr. Le fait que la substitution par les ions Cr^{+3} soit plus importante que par les ions Al^{+3} s'explique par des valeurs très proches des rayons ioniques de Fe^{+3} et Cr^{+3}. Cette substitution correspond au remplacement de 1 Fe^{+3} sur 7 par Al^{+3}, sur 6 par Cr^{+3}.

Cependant les mécanismes de réduction de Fe_2O_3 en présence de Al_2O_3 ou de Cr_2O_3 diffèrent sur deux points remarquables :

1° dans le cas de Al_2O_3, il y a réduction de deux solutions solides rhomboédriques, l'une de base $Fe_2O_3\alpha$, l'autre de base $Al_2O_3\alpha$, alors que dans le cas de Cr_2O_3 on réduit une solution solide totale de Cr_2O_3 dans Fe_2O_3 ;

2° le sesquioxyde excédentaire à la magnétite substituée limite, sort à l'état *cubique* dans le cas de l'alumine, et à l'état *rhomboédrique* dans le cas du sesquioxyde de chrome.

III. — Substitution des ions ferriques dans $Fe_2O_3\gamma$

L'oxydation à basse température des magnétites substituées où le métal de substitution est mono- ou bivalent, donne naissance à des familles de sesquioxydes cubiques de fer (12). La principale caractéristique de ces sesquioxydes substitués est d'être beaucoup plus stables que l'oxyde pur, tout en conservant sa forte aimantation. Ces oxydes que l'on qualifie de « stabilisés » peuvent être chauffés jusque 600° voir 700° sans changer de structure. Il fut donc possible de déterminer leur point de Curie, qui, suivant la nature et la teneur du métal stabilisant, se situe à température plus ou moins basse. Le tracé de la courbe des points de Curie en fonction des paramètres a permis à Mcihel (12) — par extrapolation au « paramètre de l'oxyde pur » — de fixer à 675° la température du point de Curie du sesquioxyde pur, point qui ne peut être obtenu directement du fait de la grande instabilité de cet oxyde.

Nous avons montré précédemment comment obtenir des magnétites substituées où les ions ferriques sont remplacés par des ions trivalents :

$$[Fe^{+3}_{2-y}, M^{+3}_{y}, Fe^{+2}]O_4$$

avec $y \leqslant 0{,}30$ quand M = Al et $y \leqslant 0{,}36$ quand M = Cr.

L'oxydation à basse température de ces magnétites substituées donne du sesquioxyde cubique, mais seule l'alumine s'est révélée capable de donner des solutions solides avec le sesquioxyde cubique

et de modifier ainsi ses caractéristiques physicochimiques, l'oxyde de chrome ne jouissant pas de cette propriété (13).

Ce phénomène d'oxydation des magnétites substituées peut se traduire par l'équation chimique :

$$2[Fe^{+3}_{2-y}, Al^{+3}_{y}, Fe^{+2}]O_4 + 1/2O_2 \rightarrow 3[Fe^{+3}_{1-x}, Al^{+3}_{x}]_2O_3\gamma$$

avec $x = 1/3y$.

Préparation des produits. — On oxyde vers 400° les magnétites substituées à « l'alumine ». L'oxydation nécessite l'emploi d'oxygène et une température plus élevée que dans le cas de la magnétite pure (environ 250°). Ceci est probablement dû aux différents recuits subis par les préparations au cours des traitements antérieurs. Les produits obtenus sont jaunes plus ou moins clairs et attirables à l'aimant.

Etude des produits d'oxydation des magnétites substituées. — 1° *Analyse aux rayons X.* — Les produits obtenus par oxydation des magnétites substituées et refroidis lentement possèdent la structure de $Fe_2O_3\gamma$. On ne constate aucun changement dans la disposition des raies ni dans leurs intensités relatives. Le paramètre cristallin varie de façon continue avec la teneur en alumine de $a = 8{,}32$ Å (pour $Fe_2O_3\gamma$ pur) à $a = 8{,}20$ Å (pour 10 o/o mol. Al_2O_3) et reste constant pour des teneurs en alumine supérieures à 10 o/o mol.

Le tableau suivant exprime ces résultats.

Par suite on peut tracer la courbe (fig. 3) $a = f$ (o/o mol. Al_2O_3). Nous verrons ultérieurement que cette courbe qui dans sa première partie représente $a = f(x)$ peut être extrapolée, ce qui correspond à des solutions solides plus riches en alumine que la limite $x = 0{,}10$.

o/o mol. Al_2O_3 des produits refroid. lent.	0	3	5	7	10	20	30	40
x à température ordinaire.	0	0,03	0,05	0,07	0,10	0,10	0,10	0,10
a	8,32	8,26	8,24	8,22	8,20	8,20	8,20	8,20

2° *Etude thermomagnétique.* — Les analyses thermomagnétiques sont effectuées à l'air et révèlent des phénomènes très différents suivant la teneur en alumine. Les produits très pauvres en alumine ($x = 0{,}07$) montrent un cycle thermomagnétique irréversible comme celui de $Fe_2O_3\gamma$ pur. Toutefois, la température de disparition définitive de la forte aimantation croît avec la teneur en alumine.

Lorsque x est supérieur à 0,07, les phénomènes sont beaucoup plus complexes. Sur le produit de composition $93Fe_2O_3 + 7Al_2O_3$ (fig. 4), un premier cycle effectué jusque 610°, révèle, au chauffage, une dis-

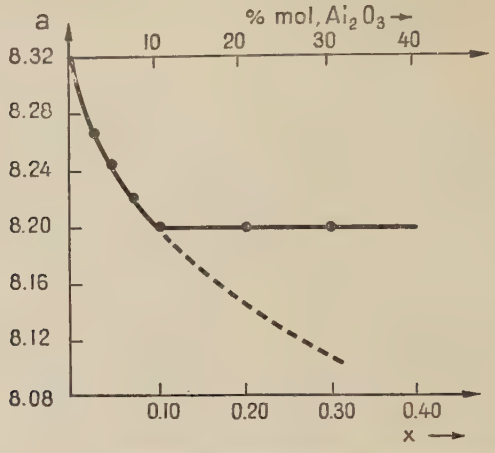


Fig. 3. — Variation du paramètre cristallin des solutions solides $(Fe,Al)_2O_3$ γ en fonction de la teneur en alumine.

parition de l'aimantation à 601° (θ_c), au refroidissement une réapparition de l'aimantation à 591° (θ_r). Un second cycle poussé jusque 700° montre une disparition définitive de l'aimantation à 604°.

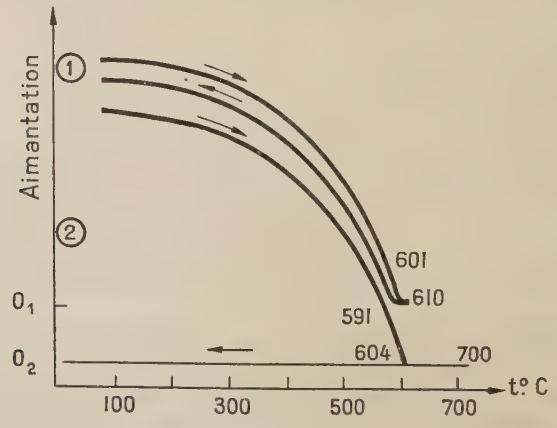


Fig. 4. — Analyse thermomagnétique du produit de composition : $93Fe_2O_3 + 7Al_2O_3$. Cycle 1 : analysé jusque 610°
Cycle 2 : analysé jusque 700°

Pour d'autres compositions, on constate que θ_c et θ_r diminuent et que l'hystérèse ($\theta_c - \theta_r$) croît, lorsque la teneur en alumine augmente, et que pour une teneur donnée en alumine, θ_c est constant alors que θ_r diminue d'autant plus que la température de fin d'analyse est plus élevée. Enfin, la température (T) de destruction totale de la phase cubique en phase rhomboédrique est d'autant plus élevée que la teneur en alumine est plus forte. L'examen des courbes afférentes au produit de composition $60Fe_2O_3 + 40Al_2O_3$ (fig. 5) illustre bien ces faits.

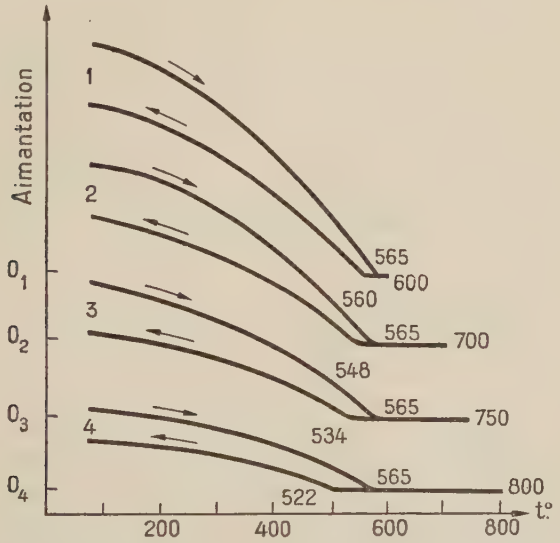


Fig. 5. — Analyse thermomagnétique du produit de composition : $60Fe_2O_3 + 40Al_2O_3$. Cycle 1 : analysé jusque 600°
Cycle 2 : analysé jusque 700°
Cycle 3 : analysé jusque 750°
Cycle 4 : analysé jusque 800°

Nous interprétons ces phénomènes de la manière suivante : le seul composé ferromagnétique présent étant $Fe_2O_3\gamma$, nous devons lui attribuer ces points de Curie irréversibles. Les températures de ces points étant de l'ordre de 500° à 600°, ils ne peuvent être que le fait d'une solution solide de Fe_2O_3 avec le seul corps étranger présent : l'alumine (solution solide de structure cubique). On sait en effet que plus la teneur en stabilisant est forte, plus le point de Curie de $Fe_2O_3\gamma$ s'éloigne de 675° (8). Au cours du chauffage, il y a mise en solution solide d'une certaine quantité d'alumine qui provoque à chaque état d'équilibre la baisse du point de Curie. L'aimantation diminue de ce

fait et aussi du fait de la baisse normale due à l'approche du point de Curie : elle disparaît à la température θ_c. La mise en solution solide d'alumine se poursuit par chauffage jusque la température t. Au refroidissement l'hystérèse de mise en solution solide intervient, et la solution solide à une température donnée est sursaturée en alumine par rapport à l'état d'équilibre. Par suite l'aimantation réapparaît à une température $\theta_r < \theta_c$.

Si cette hypothèse était exacte, il devait être possible de maintenir en sursaturation de fortes quantités d'alumine dans la phase cubique, et par suite d'observer des points de Curie réversibles, auxquels on pourrait faire correspondre des valeurs bien définies du paramètre cristallin. Pour cela, deux phénomènes devaient être éliminés :

a) la destruction de la phase cubique au cours de l'analyse thermomagnétique,

b) la mise en solution solide de nouvelles quantités d'alumine dans la phase cubique lors du chauffage à l'analyse thermomagnétique.

L'idée qui s'imposa fut de recuire les produits à une température supérieure au point de Curie constant de chauffage, et inférieure à la température de destruction totale, et ensuite de les tremper énergiquement à l'eau.

Etude des produits d'oxydation recuits et trempés. — Nous avons utilisé le dispositif décrit par Bénard (14). Les échantillons sont examinés à l'analyse thermomagnétique et aux rayons X. Les mélanges à teneur en alumine assez faible (< 10 o/o mol.) et trempés à partir de températures peu élevées, se révèlent parfaitement stabilisés, montrant un point de Curie réversible à l'analyse thermomagnétique. L'examen aux rayons X permet de déterminer exactement le paramètre cristallin, et par suite, à l'aide de la figure 3, de déterminer la teneur exacte en alumine de la solution solide cubique étudiée.

L'analyse thermomagnétique de produits plus riches en alumine, voit la réapparition du phénomène d'hystérèse des points de Curie de chauffage et de refroidissement. Il intervient un phénomène nouveau : la détrempe ou revenu. Comme dans le cas des solutions solides métalliques la sursaturation obtenue par la trempe, à partir d'une température t, est partiellement détruite par un chauffage à une température t' inférieure à t. La détrempe se manifeste avant le passage au point de Curie et l'on retrouve les phénomènes d'hystérèse caractéristiques des états recuits. On observe que la température de détrempe est d'autant plus basse : *a*) pour une teneur en alumine constante, que la température de trempe est plus élevée, *b*) pour une température de trempe donnée, que la teneur en alumine est plus forte.

Le produit de composition $60Fe_2O_3 + 40Al_2O_3$, trempé à 625° (fig. 6), présente une courbe d'analyse thermomagnétique tout à fait remarquable : la détrempe, du fait de la forte teneur en alumine de la solution solide sursaturée, ne commence qu'à une température très peu inférieure au point de Curie. La température de ce point a pu être

fixée par extrapolation à 410° (±5°). Si l'on considère la variation du paramètre en fonction de la teneur en alumine (fig. 3), on voit qu'il est possible d'extrapoler la partie de la courbe correspondant aux solutions solides non saturées à température ordinaire. La courbe tracée en pointillé correspond à la variation du paramètre en fonction de la teneur en Al_2O_3, dans les solutions solides sursaturées trempées. Le produit précédent possède un paramètre $a = 8{,}09$ Å à l'état trempé, ce qui correspond à une solution solide contenant 32 o/o mol. Al_2O_3 ($x = 0{,}32$).

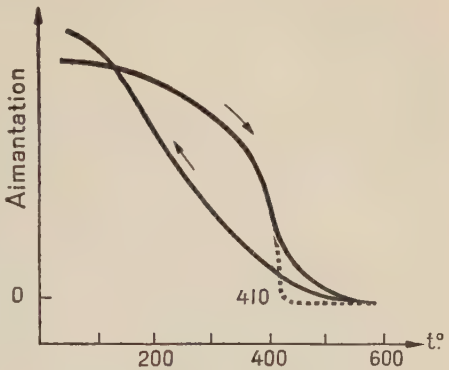


Fig. 6. — Analyse thermomagnétique du produit de composition : $60Fe_2O_3 + 40Al_2O_3$ trempé à 625°.

Le tableau III rassemble les résultats numériques de notre étude.

TABLEAU III

Compositions globales	Temp. de trempe	Analyse thermomagnétique	paramètre a	x
$7Al_2O_3 + 93Fe_2O_3$.	600°	P. de C. réversible 589°	8,25 Å	0,04
$7Al_2O_3 + 93Fe_2O_3$.	625°	P de C. réversible 543°	8,21	0,08
$10Al_2O_3 + 90Fe_2O_3$.	600°	P. de C. réversible 557°	8,22	0,07
$20Al_2O_3 + 80Fe_2O_3$.	600°	P. de C. irrévers. { 534° 529°		
$20Al_2O_3 + 80Fe_2O_3$.	625°	P. de C. irrévers. { 520° 500°		
$20Al_2O_3 + 80Fe_2O_3$.	650°	P. de C. irrévers. { 518° 498°		
$40Al_2O_3 + 60Fe_2O_3$.	600°	P. de C. irrévers. { 518° 469°		
$40Al_2O_3 + 60Fe_2O_3$.	625°	P. de C. extrapolé 410°	8,09	0,32

Appendice

I. — Dans toutes les études que nous avons faites sur le système Fe_2O_3 — Al_2O_3, nous avons utilisé comme mode de préparation des produits le procédé classique de précipitation des oxydes à partir des solutions titrées des chlorures. Il était possible d'utiliser une autre méthode à savoir la calcination du mélange des nitrates de Fe et Al en proportions définies. Quelques essais nous ont donné des résultats tout à fait remarquables : la calcination des nitrates à 350° pendant 24 heures donne naissance à des solutions solides $(Fe_{1-x}, Al_x)_2O_3\gamma$ *cubiques*, alors que la calcination des oxydes donne naissance à des solutions solides *rhomboédriques*. Par exemple, le produit $54Fe_2O_3 + 46Al_2O_3$ préparé dans ces conditions montre :

a) A l'analyse thermomagnétique poussée jusqu'à 800° les courbes classiques déjà obtenues : points de Curie de chauffage et de refroidissement différents avec hystérèse considérable : 620°-520°.

b) A l'examen aux diagrammes de rayons X la structure de $Fe_2O_3\gamma$ et aussi la présence de $Fe_2O_3\alpha$.

Cette formation directe de sesquioxyde cubique stabilisé sans utiliser ni réduction ni oxydation, comme il est habituel, est un fait unique dans l'histoire des oxydes de fer. Deux interprétations étaient possibles :

a) Fe_2O_3 suivrait un processus d'évolution chimique observé pour beaucoup de corps : l'oxyde amorphe donnerait par chauffage la forme cubique (γ) métastable, qui se décomposerait immédiatement par chauffage en la forme stable (α). La présence d'alumine stabilisant le sesquioxyde cubique mettrait celui-ci en évidence en donnant lieu à des solutions solides $(Fe, Al)_2O_3\gamma$.

b) L'alumine cristallisant sous la forme cubique à cette température imposerait ce système cristallin au sesquioxyde de fer, en l'entraînant en solution solide.

Nous avons fait une série d'expériences qui devaient permettre de choisir entre ces deux hypothèses :

1. La décomposition du nitrate de fer en Fe_2O_3 se produit vers 350° à pression atmosphérique. Il est compréhensible que l'on n'observe pas la forme cubique $Fe_2O_3\gamma$, complètement détruite à cette température. Si le premier mécanisme était valable, par décomposition du nitrate de fer vers 200° sous pression réduite (2 à 3 mm. Hg) on devait pouvoir obtenir directement $Fe_2O_3\gamma$. L'oxyde obtenu était rouge non attirable à l'aimant et un diagramme de rayons X ne mit en évidence que la forme rhomboédrique stable (α).

2. Si l'action stabilisante de l'alumine intervenait seule, dans la formation directe de (γ) stabilisés, il devait être possible de préparer d'autres sesquioxydes cubiques stabilisés, par exemple par

MgO, GlO, UO_2, ..., en décomposant les mélanges de nitrates de Fe et de Mg, Gl, U.... On aboutit à un résultat négatif, quelles que soient les conditions de préparation (calcination à l'air ou sous pression réduite). Nous pouvons donc admettre que la préparation directe de sesquioxyde cubique de fer n'est qu'un accident dans l'histoire des oxydes de fer et ne peut avoir lieu que seulement lors de la calcination des mélanges de nitrates de Fe et Al, grâce à la symétrie cubique de $Al_2O_3\gamma$, identique à celle de $Fe_2O_3\gamma$.

II. — L'étude des solutions solides que peuvent former Fe_2O_3 et Al_2O_3 sous leurs deux formes cristallines a permis d'élucider un problème important pour l'industrie : à savoir la constitution des deux résidus du traitement des bauxites en vue de l'extraction de l'alumine. On sait en effet que deux procédés peuvent être utilisés pour extraire l'alumine de la bauxite et laissent des résidus riches en oxydes de fer :

Dans le procédé Bayer, la bauxite est attaquée par une lessive de soude et laisse un résidu rouge très faiblement ferromagnétique. On appelle ces résidus « Boues rouges ».

Dans le procédé Deville-Péchiney, la bauxite réagit à chaud sur CO_3Na_2 et après lessivage, on obtient un résidu jaune, fortement ferromagnétique, vendu sous le nom de « Luxmasse ».

Nous sommes maintenant en mesure de préciser la nature physico-chimique de ces produits.

A. — Boues rouges. — L'analyse chimique indique en moyenne 77 mol. Fe_2O_3 pour 13 mol. Al_2O_3. A côté de ces oxydes, il y a présence de certaines impuretés : SiO_2, CaO, Na_2O... La diffraction par les rayons X montre le système de raies de $Fe_2O_3\alpha$, rhomboédrique et bien cristallisé. L'analyse thermomagnétique indique un point de Curie à 615°. L'analyse thermique ne met en évidence aucune anomalie. Nous sommes donc en présence de la solution solide $(Fe_{0,9}, Al_{0,1})_2O_3$ saturée en alumine. L'alumine excédentaire est probablement retenue sous forme de silicates mixtes.

B. — Luxmasse. — L'analyse chimique indique en moyenne 71 mol. Fe_2O_3 pour 19 mol. Al_2O_3 en présence des mêmes impuretés que dans le cas des boues rouges. Il y a de plus une quantité assez notable de soude (environ 4,7 o/o Na_2O en poids). Un diagramme de rayons X, ne porte aucune raie caractérisant ainsi un état microcristallin. L'analyse thermomagnétique révèle un point de Curie réversible à 460° ; la courbe est aplatie sur l'axe des abscisses, révélant une structure microcristalline. Plusieurs cycles jusque 800° ne font pas disparaître totalement ce ferromagnétisme fort.

L'analyse thermique (fig. 7) montre trois anomalies :

— à 130° une anomalie endothermique caractérisant la déshydratation de Fe_2O_3, H_2O (18),

— à 350°-400° une anomalie endothermique caractérisant la déshydratation de Al_2O_3, H_2O (17),

— vers 850° une anomalie exothermique caractérisant la destruction de la solution solide (Fe, Al)$_2O_3\gamma$, en solution solide (α) rhomboédrique. Après refroidissement le produit est devenu rouge et non attirable à l'aimant.

Nous interprétons ces faits expérimentaux de la manière suivante : au cours de l'attaque par CO_3Na_2, il y a formation de ferrite de soude Fe_2O_3, Na_2O qui par hydrolyse donne Fe_2O_3, H_2O se décomposant partiellement en $Fe_2O_3\gamma$ (18). Il subsistera néanmoins un peu de Fe_2O_3, H_2O que nous avons mis en évidence par analyse thermique.

En résumé, dans les boues rouges, Fe_2O_3 est à l'état (α), rhomboédrique en solution solide avec l'alumine, et dans le produit « Lux » à l'état (γ) cubique. Il n'y a donc pas lieu de faire intervenir de soi-disant

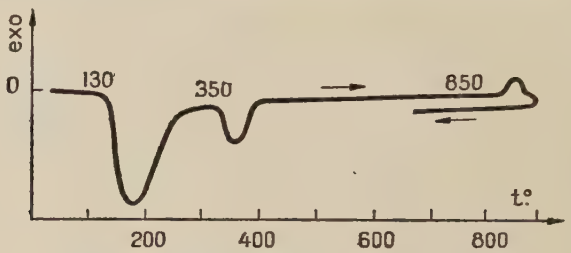


Fig. 7. — Analyse thermique de Luxmasse.

nouvelle variété d'oxyde de fer (« hydrate de fer alcalinisé ») comme le prétendent certains auteurs, pour expliquer la nature physicochimique de ces produits.

Conclusions. — 1° Nous avons montré qu'il existait une nouvelle série de solutions solides du sesquioxyde cubique, solutions solides inconnues jusqu'ici. La substitution d'ions Al^{+3} à certains ions Fe^{+3} stabilisant le sesquioxyde cubique. Cette substitution est de l'ordre de 10 o/o mol. à température ordinaire et se fait de manière très simple, ion par ion avec le respect des trois conditions suivantes :

— stabilité du réseau d'oxygène,

— fixité du nombre de cathions,

— neutralité électrique du réseau.

2° Ces solutions solides sont douées d'une propriété tout à fait remarquable : la solution solide cubique présente une forte variation de la solubilité de l'alumine en fonction de la température. Nous insistons particulièrement sur le fait qu'il fallait une méthode aussi fine que l'analyse thermomagnétique pour mettre ce phénomène en évidence.

3° Une trempe énergique à l'eau à partir de températures convenablement choisies nous a permis de maintenir en sursaturation à température ordinaire des solutions solides très riches en alumine (jusque 32 o/o mol.), auxquelles correspondent des points de Curie relativement bas (410°).

4° Enfin cette étude a permis de mettre en évidence les différences de structure des résidus de bauxite, des procédés Bayer et Deville-Péchiney. Le sesquioxyde de fer peut s'y trouver soit à l'état (α) rhomboédrique (Boues rouges), soit à l'état (γ) cubique (Luxmasse).

BIBLIOGRAPHIE

(1) Chaudron et Forestier. — *C. R.*, 1925, **160**, 1264.
Forestier. — *Thèse Paris*, 1925 ; *Ann. Chim.*, 1925 [10], **9**, 57.
(2) Passérini. — *Gazz. Chim. Ital.*, 1930, **60**, 544.
(3) Blitz. — *Z. Anorg. Chem.*, 1930, **186**, 273.
(4) Ulrich. — *Nordsk. geol. Tidd.*, 1925, **8**, 115.
(5) Kördes. — *Zeit. f. Kristall.*, 1935 [A], **91**, 193.
(6) Bieliski. — *Legkie. Met.*, février 1936.
Thibon et Maillard. — *Chim. Indust.*, 1947 [57], **2**, 117.
(7) Lacombe et Beaujard. — *Commiss. tech. des états et prop. de surface des métaux*, 1944.
(8) Michel. — *Thèse Paris*, 1937 ; *Ann. Chim.*, 1937 [11], **8**, 317.
(9) Bénard et Chaudron. — *C. R.*, 1937, **204**, 766.
(10) Olmer. — *C. R.*, 1937, **204**, 1197 ; *Thèse Strasbourg*, 1940.
(11) Pouillard et Michel. — *C. R.*, 1948, **227**, 194.
(12) Michel et Chaudron. — *C. R.*, 1935, **201**, 1191 ; *C. R.*, 1939, **208**, 90.
(13) Pouillard et Michel. — *C. R.*, 1949, **228**, 680.
(14) Bénard. — *Thèse Paris*, 1939 ; *Ann. Chim.*, 1939 [12], **5**.
(15) Michel et Chaudron. — *C. R.*, 1935, **200**, 2171.
(16) Kördes. — *Zeit. f. Kristall.*, 1935, **91**, 193.
(17) Blanc. — *Ann. Chim.*, 1926 [12], **6**, 182.
(18) Girard. — *C. R.*, 1936, **203**, 352 ; *Thèse Lille*, 1935.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DU SYSTÈME $TiO_2 — Fe_2O_3 — FeO$

Des études précédentes ont établi que les oxydes de fer pouvaient former, avec d'autres oxydes, des solutions solides, par substitution de certains ions Fe^{+3} ou Fe^{+2} par des ions métalliques de même valence ou de valence moindre. La substitution d'ions ferriques par des ions M^{+3} donne avec $Fe_2O_3\alpha$, des solutions solides rhomboédriques, avec Fe_3O_4 des magnétites substituées, avec $Fe_2O_3\gamma$ par oxydation des magnétites substituées, des sesquioxydes cubiques stabilisés (Al^{+3} seul) (5). La substitution d'ions ferreux par des ions métalliques bivalents (3-4) M^{+2} ou monovalents M^{+1} donne avec Fe_3O_4 des magnétites substituées, qui par oxydation donnent des sesquioxydes cubiques stabilisés.

Mais il n'existe aucun document relatif au comportement d'ions tétravalents vis-à-vis des oxydes de fer. Nous avons voulu étudier le comportement d'un tel ion et avons choisi le titane. Ce choix était justifié par le fait qu'il existe dans la nature des minéraux formés de TiO_2 et d'oxydes de fer : illménites, titanomagnétites. Malgré les études thermomagnétiques de Chevallier (1) et de Koenisberg (2), la structure de ces produits restait confuse et on n'avait aucune vue claire sur ce problème.

L'analyse thermomagnétique seule, qu'avaient utilisée ces auteurs, n'était pas suffisante pour résoudre ce problème, nous lui avons adjoint une autre technique : l'étude structurale par les rayons X.

Le déroulement des expériences nous a montré que l'oxyde TiO_2 était apte à former avec les différents oxydes de fer plusieurs composés définis et de nombreuses solutions solides, et que l'ion Ti^{+4} jouissait dans certains cas de propriétés chimiques très analogues à celles de Si^{+4} et, dans d'autres cas, montrait un caractère nettement métallique. Nous avons rencontré en effet des groupes très voisins de certains groupes de silicates.

Le problème des systèmes TiO_2 — oxydes de fer sera exposé suivant le plan :

I. — Système $TiO_2 — Fe_2O_3$.
II. — Système $TiO_2 — FeO$.
III. — Système $TiFeO_3 — Fe_2O_3$.
IV. — Système $TiFe_2O_4 — Fe_3O_4$.
V. — Diagramme ternaire $TiO_2 — Fe_2O_3 — FeO$.
VI. — Système $TiO_2 — Fe_3O_4$.
VII. — Réduction de Fe_2O_3 en présence de TiO_2.
VIII. — Conclusions.

I. — Système $TiO_2 — Fe_2O_3\alpha$

A. — Données générales. — On sait que Fe_2O_3 précipité et recuit prend la forme (α), rhomboédrique, type $D5_1$ (6) avec les paramètres $a = 5{,}413$ Å, $\alpha = 55°17'$.

TiO_2 possède trois formes cristallographiques différentes :

anatase (7), rutile (8), brookite (9).

La forme rutile, tétragonale à faces centrées est la plus stable. Weiser et Milligan (10) ont montré qu'un recuit à 950° de l'oxyde de titane précipité conduit à la forme rutile. Nous avons vérifié ce point en comparant les diagrammes de rayons X du produit naturel et de l'oxyde recuit.

La littérature ne mentionne qu'un seul titanate ferrique à l'état naturel : la pseudobrookite TiO_5Fe_2, orthorhombique et isomorphe de la brookite (11). Nous n'avons jamais rencontré ce composé au cours de cette étude.

B. — Préparation des produits. — Nous avons précipité, par l'ammoniaque, TiO_2 et Fe_2O_3 du mélange des solutions titrées des chlorures. Les produits, séchés et broyés, sont recuits à 950° pendant 3 heures. La température de 950° a été choisie parce qu'elle nous assurait de la forme la plus stable de TiO_2.

C. — Etude structurale et thermomagnétique. — 1° $2Fe_2O_3 + TiO_2$. L'analyse thermomagnétique montre un point de Curie à 661°, dérivant de $Fe_2O_3\alpha$. Les rayons X ne révèlent qu'une seule phase, rhomboédrique très voisine de $Fe_2O_3\alpha$ pur.

2° $Fe_2O_3 + TiO_2$. L'analyse thermomagnétique indique deux points de Curie, à 240° et 661°. Les rayons X montrent à côté de $Fe_2O_3\alpha$ un certain nombre de raies de diffraction n'appartenant ni à Fe_2O_3, ni à TiO_2.

3° $2Fe_2O_3 + 3TiO_2$. L'analyse thermomagnétique ne met en évidence que le seul point de Curie à 240° (25). Le diagramme de rayons X ne révèle qu'un nouveau système de raies, interprété comme un arrangement tétragonal à faces centrées, voisin de cubique à faces centrées, avec les paramètres $a = 9{,}30$ Å ; $c = 9{,}50$ Å ; $c/a = 1{,}02$.

4° $Fe_2O_3 + 2TiO_2$. Le diagramme de rayons X avec anticathode de fer révèle seulement la présence de la phase tétragonale à faces centrées sans variation de paramètres. Il nous a été impossible d'obtenir une courbe d'analyse thermomagnétique correcte, car l'excès de TiO_2 joue le rôle de dispersant et comme on pouvait le prévoir, perturbe l'allure graphique de la courbe d'aimantation en fonction de la température.

D. — Conclusions. — Cette étude montre que la réaction dans l'état solide, entre TiO_2 et $Fe_2O_3\alpha$, se fait par simple recuit et conduit à deux phases distinctes :

a) une solution solide (Fe_2O_3 — TiO_2) de base $Fe_2O_3\alpha$, rhomboédrique avec les paramètres identiques à celui de $Fe_2O_3\alpha$ pur. Le point de Curie diminue de 675° ($Fe_2O_3\alpha$ pur) à 661° (solution solide limite). Ces faibles variations des constantes physiques de $Fe_2O_3\alpha$ nous conduisent à admettre une très faible teneur en TiO_2 pour la solution solide limite ;

b) une phase tétragonale à faces centrées de paramètres : $a = 9{,}30$ Å, $c = 9{,}50$ Å, $c/a = 1{,}02$. Cette phase est une entité chimique, sa formule est comprise entre TiO_2, Fe_2O_3 et $2TiO_2$, Fe_2O_3, et vraisemblablement $3TiO_2$, $2Fe_2O_3 = (TiO_4)_3Fe_4$ comme le montrent les résultats obtenus. Ce composé est faiblement ferromagnétique et possède un point de Curie à 240°. Ces résultats acquis, il était normal d'étudier ensuite la réduction de ces phases, mais aux premiers essais, le problème s'avéra très complexe. Aussi avons-nous commencé à étudier préalablement les systèmes TiO_2 — FeO et TiO_2 — Fe_3O_4.

Appendice. — Il était intéressant de donner quelques précisions sur l'arrangement cristallographique des groupes O, Ti et Fe dans le composé $(TiO_4)_3Fe_4$. Nous avons trouvé, dans la littérature, un silicate de formule et de structure analogues au précédent titanate de fer. Il s'agit de l'Eulytine, $(SiO_4)_3Bi_4$, de structure cubique à faces centrées type S_{I_5} (12) avec $a = 10{,}27$ Å et $Z = 4$.

Or, nous avons montré que $(TiO_4)_3Fe_4$ est tétragonal à faces centrées avec *a* et *c* de l'ordre de 10 et c/a peu différent de 1. Nous pouvons donc admettre pour $(TiO_4)_3Fe_4$ une répartition des atomes analogue à celle de l'Eulytine. Pour ce silicate, on trouve les coordonnées suivantes pour les atomes de Bi :

$$\begin{matrix} x & x & x \\ 1/4+x & 1/4+x & 1/4+x \end{matrix} ; \quad \left.\begin{matrix} 1/2+x & 1/4-x & x \\ 3/4+x & 1/4-x & 3/4-x \end{matrix}\right)$$

avec $x = 0{,}085$.

En admettant ce schéma pour $(TiO_4)_3Fe_4$ nous aurions des coordonnées des ions Fe^{+3} peu différentes de celles-ci. Le calcul montre qu'entre l'atome de coordonnées $1/4 + x$, $1/4 + x$, $1/4 + x$ et les trois atomes de coordonnées $3/4 + x$, $1/4 - x$, $3/4 - x$) ; la distance serait égale à la distance efficace des atomes de Fe (2,81 Å) en prenant x peu différent de 0,15. Cette différence entre x_{Bi} et x_{Fe} s'expliquerait par la déformation du réseau, l'eulytine étant c. f. c. alors que le titanate est t. f. c. très voisin de c. f. c. et admettrait non plus un paramètre x_{Fe}, mais deux paramètres x_{Fe} et y_{Fe} d'ailleurs très voisins, Il résulte de ceci, qu'il y a trois « contacts efficaces » entre les atomes

de fer, en utilisant la terminologie de Forrer (23). D'autre part, si on applique la formule de Forrer relative aux points de Curie :

$$\theta = F\sqrt{N}$$

avec $\theta = 240° + 273° = 513°K$ et $F = 301$ (caractéristique du fer) on trouve $N = 3$, ce qui concorde bien avec les résultats précédents.

Signalons également que dans ce type de structure les atomes de O forment un groupe c. f. c. de symétrie ($C_1 - 1$).

TABLEAU IV

Dépouillement de $(TiO_4)_3Fe_4$. *Rayonnement* FeKα.

N° des raies	I	*d* observées	*d* calculées	*hkl*
1	m	4,60	4,57	100 (2)
2	F	3,33	3,24	110 (2)
3	f	2,68	2,67	111 (2)
4	f	2,38	2,37	001 (4)
5	f	2,32	2,29	100 (4)
6	m	2,13	2,13	133
7	m	1,91	1,91	112
8	F	1,81	1,77	151
9	f	1,73	1,74	115
10	m	1,645	1,645	101 (4)
11	m	1,616	1,616	110 (4)
12	F	1,52	1,53	221 (2)
13	m	1,43	1,44	130 (2)

Les raies n^{os} 10 et 11 ont servi à mesurer les paramètres.

II. — SYSTÈME TiO_2 — FeO

A. — GÉNÉRALITÉS. — On connaît ou on suppose l'existence de deux composés entre TiO_2 et FeO : $TiFeO_3 = TiO_2$, FeO et $TiFe_2O_4 = TiO_2$, 2FeO.

a) $TiFeO_3$ ou illménite est un produit naturel de structure rhomboédrique, isomorphe de $Fe_2O_3\alpha$, type $D5_1$ (9 *bis*). Plusieurs essais de reproduction par synthèse ont été tentés, parmi lesquels il faut citer les travaux de Bruhns (15) qui chauffait vers 300° un mélange de Fe_2O_3, de TiO_2 et de Fe en présence d'acide fluorhydrique, de Bourgeois (14) qui fondait vers 900° le mélange $TiO_2 + FeCl_2$, de Tamman (15) qui portait à 700° un mélange de FeO et de TiO_2. Il est difficile de juger des résultats obtenus par ces auteurs, aucun d'eux ne justifiant sa préparation par un diagramme de rayons X.

b) $TiFe_2O_4$ n'est pas un produit naturel. Une préparation en a été donnée par Hautefeuille et Bourgeois (16), mais là encore, il n'y a aucune confirmation par rayons X.

B. — Préparation et étude de $TiFeO_3$. — Nous avons préparé $TiFeO_3$ (22-25) par réduction à 450° du mélange des oxydes $Fe_2O_3 + 2TiO_2$, obtenu par coprécipitation à partir des solutions titrées des chlorures. Le produit obtenu est noir et le dosage du fer ferreux indique que l'on a bien la composition $TiFeO_3$ (FeO o/o = 44,5 au lieu de 46,5 théorique). L'analyse thermomagnétique ne révèle que des traces de magnétite d'ailleurs inobservées sur le diagramme de rayons X. $TiFeO_3$ apparaît donc comme paramagnétique. Le fait que ce composé où tout le fer est à l'état ferreux provient de la réduction d'un mélange de TiO_2 et de Fe_2O_3, à une température où l'on ne devrait normalement avoir que de la magnétite, est assez surprenant. On peut interpréter ce fait en écrivant les réactions suivantes :

$$\left.\begin{array}{l} \longrightarrow 3Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow 2Fe_3O_4 + H_2O \\ 2Fe_3O_4 + 2TiO_2 \rightarrow 2TiFeO_3 + 2Fe_2O_3 \end{array}\right]$$

$$Fe_2O_3 + 2TiO_2 + H_2 \rightarrow 2TiFeO_3 + H_2O.$$

La réduction se poursuit donc jusqu'au stade FeO car à chaque instant TiO_2 réagit sur Fe_3O_4 donnant $TiFeO_3$ et libérant Fe_2O_3 qui est réduit à nouveau. On peut donc dire que TiO_2 facilite la réduction « de Fe_2O_3 à l'état de FeO » du moins tant que l'on a :

$$\frac{[Fe_2O_3]}{2[TiO_2]} \leq 1.$$

Une autre méthode de préparation a été utilisée, à savoir le recuit du mélange $TiO_2 + FeO$, vers 950° pendant une heure.

Le diagramme de rayons X dont le dépouillement a été publié au *Bull. Soc. Chim.* (22) montre que $TiFeO_3$ est de structure rhomboédrique, type G4 (12) très voisin de celui de $Fe_2O_3\alpha$ (type $D5_1$). Cette structure est celle de l'illménite naturelle. Les paramètres mesurés ont pour valeur $a = 5{,}48$ Å, $\alpha = 53°46'$, peu différents de ceux donnés pour le produit naturel : $a = 5{,}52$, $\alpha = 53°47'$, divergences provenant des impuretés du minéral (17).

C. — Préparation et étude de $TiFe_2O_4$. — Nous avons préparé (25) ce produit par recuit du mélange $TiO_2 + 2FeO$, comportant un peu de FeO en excès, à 950° pendant une heure. L'oxyde de titane utilisé provient de la précipitation de $TiCl_4$ par l'ammoniaque. Le précipité

est lavé, séché à l'étuve à 110°. Il contient encore 15 à 18 o/o d'eau. Le dosage de cette humidité est assez hypothétique, par le fait que TiO_2 calciné est hygroscopique. Par ailleurs, il est nécessaire d'utiliser de l'oxyde non calciné pour qu'il puisse réagir avec FeO. Donc, pour éviter un défaut de FeO qui se traduirait par la présence de $TiFeO_3$, nous avons été amené à forcer très légèrement la dose de FeO. Le recuit est alors suivi d'une trempe énergique à l'eau pour éviter une destruction hypothétique de $TiFe_2O_4$ et du FeO en excès.

Le diagramme de rayons X (tableau V) ne met en évidence qu'une seule phase, cubique à faces centrées, $TiFe_2O_4$, de type spinelle ($H1_1$) avec $a = 8{,}534$ Å. Cette phase n'est pas ferromagnétique. Le FeO en excès apporté lors de la préparation est en trop faible quantité pour se manifester sur le diagramme. Il ne fait donc aucun doute que la phase observée soit $TiFe_2O_4$, car la composition globale de l'échantillon s'écarte très peu de cette formule, et par ailleurs, il a déjà été préparé (21) d'autres spinelles de formule TiR''_2O_4. Tous cristallisent dans le système $H1_1$ et présentent des paramètres de l'ordre de 8,50 Å. Nous reproduisons ci-dessous les résultats obtenus par Holgersson dans ce domaine (21) :

TiR_2O_4	$TiMg_2O_4$	$TiCo_2O_4$	$TiZn_2O_4$	$TiMn_2O_4$
a	8,439 Å	8,431 Å	8,439 Å	8,674 Å

D. — Autres produits examinés. — Nous avons examiné d'autres échantillons obtenus soit par recuit et trempe, soit par réduction de Fe_2O_3 et de TiO_2 (voir § V) s'apparentant au système TiO_2 — FeO. Le tableau suivant représente ce système :

$\frac{[FeO]}{[TiO_2]}$	0		1		2	
Phases en présence	1 phase TiO_2	2 phases TiO_2 + $TiFeO_3$	1 phase $TiFeO_3$	2 phases $TiFeO_3$ + $TiFe_2O_4$	1 phase $TiFe_2O_4$	2 phases $TiFe_2O_4$ + FeO

E. — Conclusions. — Le système TiO_2 — FeO comporte donc deux phases bien définies, à savoir :

a) $TiFeO_3$ ou illménite, rhomboédrique, isomorphe de $Fe_2O_3\alpha$, et non ferromagnétique.

b) $TiFe_2O_4$ cubique à faces centrées, de structure spinelle, très voisine de celle de Fe_3O_4. Ce composé n'est pas non plus ferromagnétique.

On constate donc que ces deux composés ont respectivement les mêmes réseaux d'oxygène que $Fe_2O_3\alpha$ et Fe_3O_4. Tout se passe donc comme si dans ces deux oxydes on substituait deux ions Fe^{+3} par Ti^{+4} et Fe^{+2}. Nous allons d'ailleurs montrer dans les chapitres suivants la formation possible de solutions solides entre $Fe_2O_3\alpha$ et $TiFeO_3$ d'une part, Fe_3O_4 et $TiFe_2O_4$ d'autre part. La possibilité de substituer des ions Fe^{+3} par des ions Ti^{+4} confère à l'ion trétravalent du titane un caractère nettement métallique dans les composés $TiFeO_3$ et $TiFe_2O_4$. Par suite ces corps doivent être considérés comme des oxydes mixtes et non comme de véritables sels ferreux d'acides titaniques. Nous avons vu l'impossibilité de former des solutions solides entre $(TiO_4)_3Fe_4$ et les oxydes de fer; l'impossibilité de substituer les ions Ti^{+4} de ce composé à des ions métalliques confère à l'ion Ti^{+4} un caractère métalloïdique nettement marqué dans ce composé. $(TiO_4)_3Fe_4$ doit donc être considéré comme un véritable titanate, sel ferrique d'acide titanique, analogue par sa structure et ses propriétés aux silicates.

TABLEAU V

Dépouillement de $TiFe_2O_4$. *Rayonnement* FeKα.

N° des raies	I	*d* observées	*d* calculées	*hkl*
1	m	2,99	3,02	220
2	tF	2,55	2,57	311
3	tf	2,45	2,46	222
4	F	2,13	2,13	400
5	m	1,740	1,742	422
6	tF	1,640	1,642	511-333
7	tF	1,508	1,508	420
8	f	1,350	1,349	620
9	m	1,304	1,302	533
10	f	1,286	1,286	622
11	tf	1,233	1,232	444
12	m	1,140	1,140	642
13	tF	1,111	1,111	731
14	F	1,067	1,067	800
15	m	1,006	1,006	821

III. — Système $TiFeO_3$ — $Fe_2O_3\alpha$

Nous avons mis en évidence jusqu'ici deux oxydes mixtes, $TiFeO_3$ et $TiFe_2O_4$, et un titanate $(TiO_4)_3Fe_4$ de composition bien définie.

a) Le titanate, tétragonal à faces centrées ne semble pas se combiner, ou en tous cas, en très faibles proportions avec les oxydes de fer et TiO_2.

b) L'oxyde mixte $TiFeO_3$ est rhomboédrique et isomorphe de $Fe_2O_3\alpha$, avec un réseau d'oxygène identique. Il semblait donc susceptible de donner des solutions solides avec celui-ci. Cette étude fera l'objet du présent chapitre.

c) L'oxyde mixte $TiFe_2O_4$ possède la structure spinelle, avec un réseau d'oxygène identique à celui de la magnétite. Le chapitre suivant sera consacré à l'étude des solutions solides Fe_3O_4 — $TiFe_2O_4$.

Préparation des produits. — Nous avons préparé trois mélanges : $TiFeO_3 + 2Fe_2O_3$; $TiFeO_3 + Fe_2O_3$ et $2TiFeO_3 + Fe_2O_3$ par pesée et broyage. Ces mélanges sont recuits en ampoule de silice vide d'air vers 950° pendant 2 heures. Rappelons que l'on introduit des traces de magnétite, faibles impuretés de la préparation de $TiFeO_3$.

Examen aux rayons X. — Les échantillons sont examinés aux rayons X avec le rayonnement K de l'anticathode de fer. Il a été mis en évidence deux solutions solides limitées, l'une de base $Fe_2O_3\alpha$, limitée à $(2Fe_2O_3 - TiFeO_3)$, ses paramètres passant de $a = 5{,}41$ Å, $\alpha = 55°17'$ ($Fe_2O_3\alpha$ pur) à $a = 5{,}46$ Å, $\alpha = 55°7'$ (solution solide limite) et l'autre de base $TiFeO_3$, limitée à $(2TiFeO_3 - Fe_2O_3)$, ses paramètres passant de $a = 5{,}48$ Å, $\alpha = 53°46'$ ($TiFeO_3$ pur) à $a = 5{,}47$ Å, $\alpha = 54°38'$.

Etude thermomagnétique. — Il était intéressant d'étudier la variation du point de Curie de Fe_2O_3 en fonction de la teneur en $TiFeO_3$ dans la solution solide de base $Fe_2O_3\alpha$. Mais la présence de traces de magnétites, d'ailleurs inobservées sur les diagrammes de rayons X, a rendu cette étude impossible. Toutefois nous verrons au chapitre VI que des points de Curie sont parfois observables, et que pour la solution solide limite $\theta_c = 160°$.

Conclusions. — Contrairement à ce que pouvait faire prévoir l'identité de structure et la proximité des paramètres de $TiFeO_3$ et de $Fe_2O_3\alpha$, on n'observe pas de solution solide totale, mais deux larges solutions solides limitées, s'apparentant chacune à l'un des composés purs. On peut donc interpréter le mécanisme de la substitution en disant que deux ions Fe^{+3} sont remplaçables par un ion Fe^{+2} et un ion Ti^{+4} :

$$Ti^{+4}Fe^{+2} \rightleftarrows 2Fe^{+3}$$

en respectant les trois conditions :

— stabilité du réseau d'oxygène,
— fixité du nombre de cathions,
— neutralité électrique du réseau.

Nous sommes donc amenés à écrire de la manière suivante les solutions solides des deux types :

a) Solution solide de base Fe_2O_3 :

$$[Fe^{+3}_{2-2x}, Ti^{+4}_{x}, Fe^{+2}_{x}]O_3 \qquad \text{avec} \qquad 0 \leq x \leq 1/3$$

et la solution solide limite sera :

$$[Fe^{+3}_{4/3}, Ti^{+4}_{1/3}, Fe^{+2}_{1/3}]O_3.$$

b Solution solide de base $TiFeO_3$:

$$[Ti^{+4}_{1-y}, Fe^{+3}_{2y}, Fe^{+2}_{1-y}]O_3 \qquad \text{avec} \qquad 0 \leq y \leq 1/3$$

et la solution solide limite sera :

$$[Ti^{+4}_{2/3}, Fe^{+3}_{2/3}, Fe^{+2}_{2/3}]O_3.$$

IV. — Système $TiFe_2O_4$ — Fe_3O_4

L'analogie de structure entre $TiFe_2O_4$ et Fe_2O_4, tous deux appartenant au type spinelle (Ewald H_1), nous a conduit à examiner (25) la possibilité de solutions solides entre ces deux composés.

Nous avons essayé de former ces solutions solides par recuit à haute température des mélanges en proportions définies de $TiFe_2O_4$ et Fe_3O_4. Diagrammes de rayons X et analyse thermomagnétique ne mettent en évidence aucune substitution. Nous avons pensé que ceci pouvait être attribué au fait que $TiFe_2O_4$ préparé lui-même à haute température est incapable de réagir sur Fe_3O_4. Toutefois nous avons pu réaliser cette substitution par deux modes indirects de préparation :

1° par action directe de TiO_2 sur Fe_3O_4 (voir § VI),

2° par réduction par l'hydrogène des mélanges de Fe_2O_3 et de TiO_2 (voir § VII).

Le tableau suivant résume les résultats de l'analyse thermomagnétique et de l'étude par les rayons X effectuées sur des produits préparés par les deux méthodes indiquées.

	Fe_3O_4	Recuit sous vide des mélanges $xFe_3O_4 + yTiO_2$				Réduction de $Fe_2O_3 + TiO_2$		$TiFe_2O_4$
P. de C. . . .	575	524	485	475	468	230	215	
Paramètre a . .	8,413	8,420	8,428	8,43	8,44	8,46	8,46	8,534
o/o mol. $TiFe_2O_4$. .	0	8	10	18	25	42	42	100

De tels modes de préparation ne font pas connaître directement les compositions de ces solutions solides. Dans la plupart des cas, elles se trouvent en présence d'autres phases et par suite ne sont pas justi-

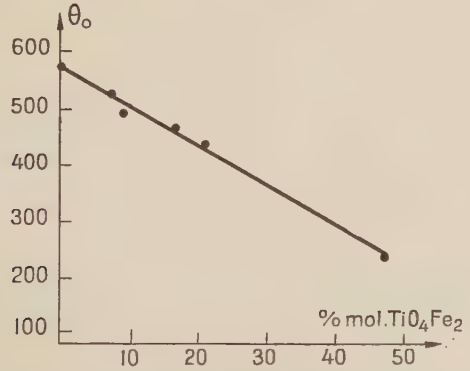


Fig. 8. — Variation du point de Curie de Fe_3O_4 en fonction de la teneur en $TiFe_2O_4$.

ciables de l'analyse chimique. Néanmoins on peut évaluer avec assez d'exactitude les compositions correspondant aux points de Curie en admettant la loi de Végard (proportionnalité du paramètre cristallin à la composition moléculaire). Par suite on peut tracer la courbe $\theta_c = f$ (o/o mol. $TiFe_2O_4$) (fig. 8). On constate donc de très larges substitutions des ions Fe^{+3} par des groupes d'ions ($Ti^{+4}Fe^{+2}$) dans le réseau de la magnétite et la proximité des paramètres de Fe_3O_4 et de $TiFe_2O_4$ ainsi que certains résultats de Chevallier et Pierre (1) sur des produits naturels, nous font admettre la possibilité de solutions solides totales.

Le mécanisme de la substitution est le suivant :

$$2Fe^{+3} \rightleftarrows Ti^{+4}Fe^{+2}$$

et ces solutions solides doivent s'écrire :

$$[Fe^{+3}_{2-2x}, Ti^{+4}_{x}, Fe^{+2}_{1+x}]O_4$$

avec $0 \leqslant x \leqslant 1$.

V. — Diagramme ternaire TiO_2 — Fe_2O_3 — FeO

Connaissant maintenant les composés définis qui peuvent se former entre TiO_2, FeO et Fe_2O_3, ainsi que les solutions solides qu'ils peuvent donner entre eux, il était intéressant pour la compréhension

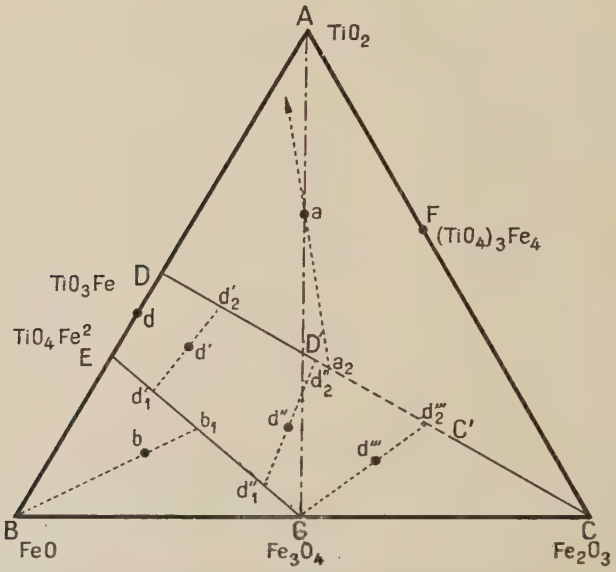


Fig. 9. — Diagramme d'équilibre des phases du système TiO_2 — Fe_2O_3 — FeO.

des phénomènes observés, de trouver un mode pratique de représentation. Partant des trois oxydes de base TiO_2, FeO et Fe_2O_3, l'idée qui s'imposa fut une représentation par diagramme ternaire, en portant ces trois oxydes aux sommets d'un triangle équilatéral (fig. 9). Les compositions sont portées pour 100 molécules du mélange. Nous pouvons ainsi pointer les composés définis précédemment rencontrés :

D = $TiFeO_3$ = TiO_2, FeO.
E = $TiFe_2O_4$ = TiO_2, $2FeO$.
F = $(TiO_4)_3Fe_4$ = $3TiO_2$, $2Fe_2O_3$.
G = Fe_3O_4 = Fe_2O_3, FeO.

Nous avons mis en évidence deux groupes de solutions solides entre ces composés :

a) Solutions solides (Fe_2O_3 — $TiFeO_3$) : il existe comme nous l'avons vu deux types de solutions solides, l'une de base $TiFeO_3$ limitée à ($2TiFeO_3$ — Fe_2O_3), l'autre de base $Fe_2O_3\alpha$, limitée à ($2Fe_2O_3$ — $TiFeO_3$). Les points figuratifs correspondant à ces solutions solides se trouvent sur la droite DC. la première solution solide limite correspond à D', la seconde à C'. Autrement dit, lorsqu'on sera en présence d'une seule solution solide de type

$$[Ti^{+4}_{1-y}, Fe^{+3}_{2y}, Fe^{+2}_{1-y}]O_3$$

avec $y \leqslant 1/3$, le point figuratif correspondant sera sur DD'. Quand la solution solide $[Fe^{+3}_{2-2x}, Ti^{+4}_{x}, Fe^{+2}_{x}]O_3$ avec $x \leqslant 1/3$ est seulement présente, le point figuratif correspondant sera sur CC'. Lorsque seront en présence les deux solutions solides limites, le point figuratif sera sur D'C' : sa position est déterminée par la loi des segments.

b) Solutions solides entre Fe_3O_4 et $TiFe_2O_4$: les points figuratifs de ces solutions solides se placeront sur la droite EG.

Nous avons vu que le titanate ferrique ne se combinait pas avec les autres oxydes mixtes de Fe et Ti, ni avec les oxydes de fer.

On peut donc envisager dans le diagramme trois séries de domaines ainsi définis :

BEG	DD'GE	ADC'
	DC'G	AFC'
	GC'C	FCC'

Nous allons montrer que dans chacune de ces zones, un point figuratif considéré correspond à une certaine composition globale en FeO, TiO_2, Fe_2O_3 et représente un équilibre donné entre certaines phases déterminées.

1° *Le point figuratif se trouve dans le triangle BEG.* — Soit *b* ce point. L'échantillon correspondant pourrait être préparé à partir de $TiFe_3O_4$, Fe_3O_4 et FeO, si cela était possible. Il est plus facile d'opérer une réduction convenable du mélange TiO_2 et Fe_2O_3. Comme $TiFe_2O_4$ et Fe_3O_4 peuvent donner des solutions solides totales, le produit se composera de deux phases : une magnétite substituée et FeO. Conformément aux lois du diagramme ternaire, si on trace la droite B*b*, coupant EG en b_1, le « point » *b* se composera d'une masse *m* de B (FeO) et d'une masse *n* de b_1 (magnétite substituée de formule $[Fe^{+3}_{2-2x}, Ti^{+4}_{x}, Fe^{+2}_{1+x}]O_4$ et telles que $\frac{m}{n} = \frac{bb_1}{bB}$. Par suite, pour tous les points situés à l'intérieur du triangle, on peut tracer un faisceau de droites issues de B et aboutissant sur EG.

2° *Le point figuratif se trouve dans le quadrilatère GEDC.* — *a*) Le point est situé dans le quadrilatère GEDD'.

Soit d ce point sur ED. L'échantillon doit se composer d'une certaine quantité de D ($TiFeO_3$) et de E ($TiFe_2O_4$) telles que :

$$\frac{\text{masse de D}}{\text{masse de E}} = \frac{d\text{E}}{d\text{D}}.$$

Soit d' un point figuratif dans le quadrilatère GEDD'. La loi des segments se traduit par une certaine droite $d'_1d'd'_2$ telle que les phases en présence soient une magnétite substituée, avec une valeur de x correspondant à d'_1 et une solution solide $[Ti^{+4}_{1-y}, Fe^{+3}_{2y}, Fe^{+2}_{1-y}]O_3$ avec une valeur de y correspondant à d'_2. Il y a entre ces deux phases, l'une cubique et l'autre rhomboédrique, une certaine répartition des constituants telle que $\frac{\text{masse de } d'_2}{\text{masse de } d'_1} = \frac{d'_1d'}{d'd'_2}$. On appellera conventionnellement la droite $d'_1d'd'_2$ « droite de correspondance ».

Soit d'' un point figuratif proche de la droite AG. L'expérience montre (§ VI) que la droite de correspondance afférant à ce point passe par D'. La solution solide limite D' est en présence d'une magnétite substituée correspondant à d''_1 et on a $\frac{\text{masse de D'}}{\text{masse de } d''_1} = \frac{d''_1d''}{d''\text{D'}}$.

Par suite à l'intérieur du quadrilatère GEDD' dans une région assez voisine de AG, les droites de correspondances passent par D'.

b) Le point figuratif d''' est situé dans le triangle D'C'G.

Il correspond à trois phases en équilibre : la magnétite figurée par le point G et l'ensemble des deux solutions solides D' et C' figuré par le point d'''_2 avec les relations :

$$\frac{\text{masse de D'} + \text{masse de C'}}{\text{masse de G}} = \frac{d'''\text{G}}{d'''d'''_2} \quad \text{et} \quad \frac{\text{masse de D'}}{\text{masse de C'}} = \frac{d'''_2\text{C'}}{d'''_2\text{D'}}.$$

c) Le point figuratif est situé dans le triangle GC'C.

La droite de correspondance est issue de G et aboutit en un certain point sur C'C. Par suite deux phases sont en équilibre : Fe_3O_4 et une solution solide $[Fe^{+3}_{2-2x}, Ti^{+4}_{x}, Fe^{+2}_{x}]O_3$.

3° *Le point figuratif est situé dans le triangle ADC.* — *a*) Le point est situé dans ADC'. Nous ne traiterons ici qu'un seul cas rencontré au cours de nos essais : le point a est situé sur AG. Le diagramme de rayons X nous montre les deux solutions solides D' et C', avec C' en très faible quantité. La droite de correspondance passe donc par un point a_2 sur D'C' proche de D'. Par suite, l'autre phase en équilibre avec D' et C' n'est pas TiO_2 mais un composé très riche en oxyde de titane et contenant un peu de FeO, et peut-être même de Fe_2O_3, Ce cas sera plus amplement détaillé au § VI.

b) Le point figuratif est situé dans AC'F. Trois phases sont en présence : TiO_2, $(TiO_4)_3Fe_4$ et la solution solide limite C'.

c) Le point figuratif est situé dans FC'C. Deux phases sont en équilibre : le titanate F et une solution solide $[Fe^{+3}_{2-2x}, Ti^{+4}_{x}, Fe^{+2}_{x}]O_3$. Par suite les droites de correspondance de cette zone sont issues de F.

VI. — Système TiO_2 — Fe_3O_4

Nous sommes maintenant en possession de données suffisantes pour interpréter la structure des titanomagnétites, à condition de connaître leur composition et leurs caractéristiques physiques (Point de Curie et structure cristalline). Nous avons pensé à reconstituer ces titanomagnétites par deux méthodes différentes :

a) Action de TiO_2 sur Fe_3O_4 à haute température à l'abri de l'air.

b) Réduction de Fe_2O_3 en présence de TiO_2, dans des conditions déterminées.

Ces méthodes de synthèse éliminant ainsi les nombreuses impuretés des produits naturels nous assuraient des caractéristiques physiques bien définies et la facilité de déterminer les compositions globales des produits étudiés. Ce chapitre est consacré à l'étude de la première méthode de synthèse.

Préparation des produits. — Nous avons préparé cinq échantillons par pesée des quantités calculées de Fe_3O_4 (obtenu par réduction de Fe_2O_3) et de TiO_2 précipité et séché.

N° 1.	$8Fe_3O_4 + 3TiO_2$
N° 2.	$2Fe_3O_4 + TiO_2$
N° 3.	$3Fe_3O_4 + 2TiO_2$
N° 4.	$4Fe_3O_4 + 3TiO_2$
N° 5.	$Fe_3O_4 + 2TiO_2$

Les mélanges après broyage sont recuits 1 heure à 900° dans ampoule vide d'air. Nous avons utilisé pour ces préparations du TiO_2 précipité et séché longuement à 110°. Malgré cela, il contient encore 15 à 18 o/o d'eau dont nous avons tenu compte dans nos pesées. Toutefois comme il est très difficile de doser exactement la teneur en eau de TiO_2, une légère incertitude peut peser sur les compositions indiquées.

Examen à l'analyse thermomagnétique. — Les courbes d'analyse thermomagnétique, des échantillons n^{os} 1, 2, 3, 4, ne montrent qu'un seul point de Curie s'abaissant régulièrement lorsque la teneur en TiO_2 croît, de 575° pour la magnétite pure, à 468° pour l'échantillon n° 4. Le seul composé ferromagnétique présent étant Fe_3O_4, il était normal d'attribuer les points de Curie observés à une phase dérivant de la magnétite.

La préparation n° 5 possède un point de Curie à 160° l'interprétation de ce bas point de Curie sera donnée ultérieurement.

Examen aux rayons X. — Les échantillons nos 1, 2, 3, 4 possèdent des diagrammes de rayons X présentant deux systèmes de raies différents, identifiés comme appartenant aux deux phases :

a) une phase cubique à faces centrées, de type spinelle, avec variation continue du paramètre de $a = 8{,}413$ pour Fe_3O_4 à $a = 8{,}445$ Å pour la préparation n° 4, la plus riche en TiO_2,

b) une phase rhomboédrique identifiée comme la solution solide limite $[Ti^{+4}_{1-y}, Fe^{+3}_{2y}, Fe^{+2}_{1-y}]O_3$ avec $y = 1/3$ et possédant les paramètres $a = 5{,}47$ Å, $\alpha = 54°38'$.

L'échantillon n° 5 montre également sur le diagramme de rayons X la présence de deux phases :

a) la solution solide limite, de $TiFeO_3$ dans $Fe_2O_3\alpha$, avec les paramètres : $a = 5{,}46$ Å, $\alpha = 55°7'$,

b) la solution solide limite, de $Fe_2O_3\alpha$ dans $TiFeO_3$ avec les paramètres : $a = 5{,}47$ Å, $\alpha = 54°38'$.

D'autre part le phénomène de dispersion observé sur le diagramme de rayons X (raies floues et fond continu intense) et au cours de l'analyse thermomagnétique donne à penser qu'il y a excès de TiO_2 non observable sur le diagramme.

Le tableau VI résume ces résultats.

Interprétation des résultats. — Ces divers échantillons dont nous connaissons la composition globale et les caractéristiques physiques sont justiciables du diagramme ternaire. On a porté sur ce diagramme (fig. 10) les points figuratifs correspondant aux produits étudiés.

a) *Cas des échantillons nos 1, 2, 3 et 4.* — Les points figuratifs se trouvant dans le quadrilatère EDCG, deux groupes de phases doivent se trouver en présence :

— une ou deux solutions solides rhomboédriques dont la composition globale est donnée par un point de DD',

— une magnétite substituée, dont la composition est donnée par un point situé sur EG.

Or nous avons vu que ces échantillons se composent de deux phases : une solution solide rhomboédrique limite correspondant à D' et d'une magnétite substituée. Dans ce cas les droites de correspondances obéissant à la loi des mélanges sont issues de D' et aboutissent sur EG, respectivement aux points m_1, m_2, m_3, m_4. Par suite, les magnétites substituées sont bien du type indiqué précédemment. Nous avons montré au § IV que la loi de Végard permettait d'évaluer les teneurs moléculaires des magnétites substituées en $TiFe_2O_4$, c'est-à-dire le coefficient de substitution x. On peut donc « graduer » la droite GE en points de Curie et calculer les longueurs Gm_1, Gm_2, Gm_3 et Gm_4 correspondant aux compositions moléculaires théoriques de ces magnétites substituées. Nous donnons dans le tableau suivant les valeurs lues et calculées de Gm_1, Gm_2...

	Gm_1	Gm_2	Gm_3	Gm_4
Valeurs lues	4,5	7	12	16
Valeurs calculées. . .	7	9	15	20

On constate que les valeurs lues sont légèrement inférieures aux valeurs calculées. Ceci est dû aux faibles erreurs commises sur la

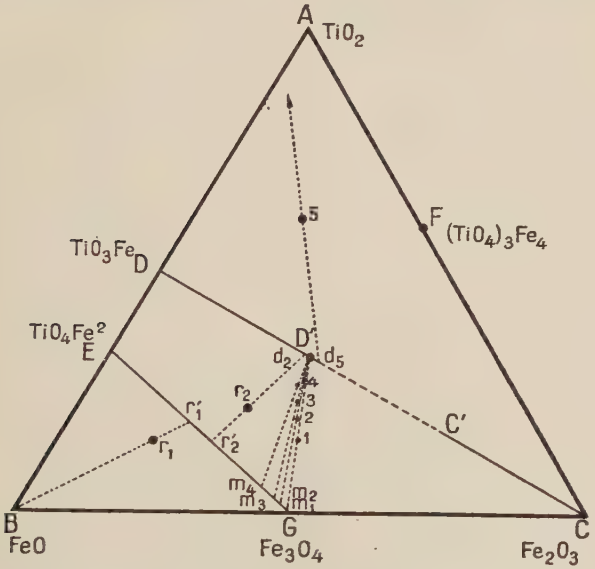


Fig. 10. — Application du diagramme $TiO_2 — Fe_2O_3 — FeO$, à l'étude des phases du systéme $TiO_2 — Fe_3O_4$.

composition en TiO_2, entraînant un déplacement des points figuratifs sur AG et, comme les angles $\widehat{mD'G}$ sont très aigus, une erreur correspondante sur Gm_1, Gm_2... d'autant plus grande que la teneur en TiO_2 est plus forte.

b) *Cas du produit n° 5.* — Le point figuratif correspondant à cet échantillon se trouve dans le triangle ADC' où trois phases peuvent être en équilibre : les deux solutions solides limites D' et C' et TiO_2. Le diagramme de rayons X met en évidence les solutions solides D' et C', la première étant en grande quantité par rapport à la seconde. Par suite

la droite de correspondance afférente au point n° 5 passera par un point d_5 situé sur D'C' très près de D'. Donc la troisième phase en présence de D' et C' ne sera pas TiO_2 mais une solution solide ou un composé défini de TiO_2 et de FeO (et peut-être même Fe_2O_3), très riche en TiO_2. Il n'a pas été possible de définir exactement ce point à cause des très mauvais diagrammes de rayons X obtenus tant avec l'anticathode de fer que celle de cuivre.

Tableau VI

N° des échant.	Compositions	P. de C.	Phases en présence	Paramètres
1	$8Fe_3O_4 + 3TiO_2$	524°	$[Fe^{+3}_{2-2x}, Ti^{+4}_{x}, Fe^{+2}_{1+x}O]_4$ + $[Ti^{+4}_{2/3}, Fe^{+3}_{2/3}, Fe^{+2}_{2/3}]O_3$	$a = 8{,}420$ Å $a = 5{,}47$ Å $\alpha = 54°38'$
2	$2Fe_3O_4 + TiO_2$	485°	$[Fe^{+3}_{2-2x}, Ti^{+4}_{x}, Fe^{+2}_{1+x}]O_4$ + $[Ti^{+4}_{2/3}, Fe^{+3}_{2/3}, Fe^{+2}_{2/3}]O_3$	$a = 8{,}428$ Å $a = 5{,}47$ Å $\alpha = 54°38'$
3	$3Fe_3O_4 + 2TiO_2$	475°	$[Fe^{+3}_{2-2x}, Ti^{+4}_{x}, Fe^{+2}_{1+x}]O_4$ + $[Ti^{+4}_{2/3}, Fe^{+3}_{2/3}, Fe^{+2}_{2/3}]O_3$	$a = 8{,}435$ Å $a = 5{,}47$ Å $\alpha = 54°38'$
4	$4Fe_3O_4 + 3TiO_2$	468°	$[Fe^{+3}_{2-2x}, Ti^{+4}_{x}, Fe^{+2}_{1+x}]O_4$ + $[Ti^{+4}_{2/3}, Fe^{+3}_{2/3}, Fe^{+2}_{2/3}]O_3$	$a = 8{,}445$ Å $a = 5{,}47$ Å $\alpha = 54°38'$
5	$Fe_3O_4 + 2TiO_2$	160°	$[Fe^{+3}_{4/3}, Ti^{+4}_{1/3}, Fe^{+2}_{1/3}]O_3$ + $[Ti^{+4}_{2/3}, Fe^{+3}_{2/3}, Fe^{+2}_{2/3}]O_3$ + TiO_2	$a = 5{,}46$ Å $\alpha = 55°7'$ $a = 5{,}47$ Å $\alpha = 55°38'$

VII. — Réduction de Fe_2O_3 en présence de TiO_2

Nous avons vu que le diagramme ternaire comprenait trois zones principales : ADC, DCGE, EGB. Du point de vue de l'étude du ferromagnétisme des roches volcaniques, la 1re zone ADC est peu intéressante car elle demande des compositions très riches en TiO_2, et que

par ailleurs le seul titanate de cette zone $(TiO_4)_3Fe_4$ ne semble pas susceptible de réagir avec les autres phases définies du diagramme.

Nous avons donc cherché une méthode capable de reproduire les éléments ferromagnétiques des roches, et dont la composition globale se trouverait dans les zones délimitées par BDC. Pour cela nous sommes parti de mélanges de TiO_2 et Fe_2O_3 obtenus par coprécipitation par l'ammoniaque des solutions titrées des chlorures, que nous avons réduits à 450° pendant 2 heures par l'hydrogène. L'homogénéisation des produits est obtenue par recuit de 1 heure vers 900° dans ampoule de silice sous vide.

Résultats. — Nous avons étudié la réduction des mélanges suivants :

$$4Fe_2O_3 + TiO_2 \qquad 3Fe_2O_3 + TiO_2 \qquad Fe_2O_3 + 2TiO_2$$

a) $4Fe_2O_3 + TiO_2$. — Après réduction, l'analyse chimique montre que les concentrations en ions Fe^{+3} et Fe^{+2} sont dans le rapport $\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} = 0{,}84$. L'analyse thermomagnétique (fig. 11) montre un point de Curie à 215° et la présence de FeO qui se manifeste par la rèaction (3) :

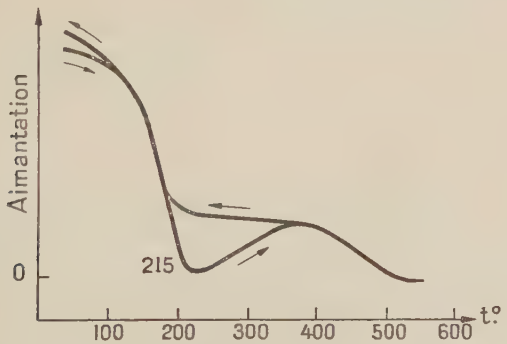


Fig. 11. — Analyse thermomagnétique du mélange $4Fe_2O_3 + TiO_2$ réduit par l'hydrogène.

$$4FeO \rightleftarrows Fe_3O_4 + Fe.$$

L'étude par les rayons X confirme la présence de FeO et met en évidence un système de raies identifié comme appartenant au type spinelle avec $a = 8{,}46$ Å. Donc, en résumé, deux phases : magnétite substituée et FeO. L'interprétation de ces phases est donnée par le diagramme ternaire, la composition globale de ce produit correspondant au point r_1 sur le diagramme (fig. 10). Etant donné que l'on constate la présence de FeO, la droite de correspondance afférente au

point r_1 passe par B et coupe la droite EG, en r'_1. Autrement dit, le produit représenté par r_1 se compose d'une certaine quantité de B(FeO) et d'une certaine quantité de r'_1 (magnétite substituée par $TiFe_2O_4$). Nous avons montré plus haut que l'on pouvait « graduer » la droite EG en points de Curie, et la mesure théorique de Gr'_1, correspondant à un point de Curie à 215° lié au paramètre $a = 8{,}46$ Å, donne $Gr'_1 = 40$, alors que la valeur mesurée est 45. Ceci permet d'évaluer à environ 42 o/o mol. la teneur en $TiFe_2O_4$ de cette magnétite substituée. On constate donc un bon accord entre les résultats obtenus et l'interprétation théorique.

b) $3Fe_2O_3 + TiO_2$. — Après réduction, l'analyse chimique montre que les concentrations en ions Fe^{+3} et Fe^{+2} sont dans le rapport $\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} = 1{,}41$, ce qui est encore bien inférieur au rapport correspondant à Fe_3O_4. L'analyse thermomagnétique montre uniquement un point de Curie à 230°. L'étude par les rayons X indique la présence de deux phases : un premier système de raies correspond au type spinelle avec $a = 8{,}46$ Å et on identifie un deuxième système de raies comme appartenant à la solution rhomboédrique :

$$[Ti^{+4}_{2/3}, Fe^{+3}_{2/3}, Fe^{+2}_{2/3}]O_3$$

avec $a = 5{,}47$ Å et $\alpha = 54°38'$. Le diagramme ternaire (fig. 9) permet encore d'interpréter ces résultats. Le point figuratif correspondant à la composition globale est noté r_2. Il se trouve à l'intérieur du quadrilatère ED'GE. Par suite comme pour les points du système TiO_2 — Fe_3O_4, la droite de correspondance afférente à ce point doit passer par D' (ou plus exactement par un point situé sur DD' très près de D') et coupe EG en r'_2. Ainsi le produit se compose d'une certaine quantité de la solution solide rhomboédrique limite D' et d'une certaine quantité de magnétite substituée par $TiFe_2O_4$. Nous avons vu qu'il était possible d'évaluer la teneur en $TiFe_2O_4$ de cette magnétite substituée, soit environ 42 o/o mol.

c) $Fe_2O_3 + 2TiO_2$. — Tout le fer est à l'état ferreux. Le composé n'est plus ferromagnétique et le diagramme de rayons X indique la seule présence de $TiFeO_3$. Ceci constitue comme nous l'avons vu une méthode de préparation de cet oxyde mixte.

Conclusions. — 1° *Réduction de* Fe_2O_3 *en présence de* TiO_2. — Cette étude montre que pour une réduction à une température et pendant un temps donné, conditions dans lesquelles Fe_2O_3 donnerait normalement Fe_3O_4, on peut obtenir tous les états d'oxydation intermédiaires entre Fe_3O_4 et FeO (et même du fer libre) suivant les

teneurs en TiO_2. D'autre part, les échantillons ne contenant pas de Fe sont justiciables du diagramme ternaire TiO_2 — Fe_2O_3 — FeO.

2° *Interprétation de la constitution des titanomagnétites.* — Chevallier et Pierre (1) font au début de leur étude une description des composés pouvant servir de base à l'élaboration des diverses solutions solides dans les titanomagnétites. Ils indiquent bien l'existence de l'illménite (ou crichtonite) $TiFeO_3$. Nous avons montré qu'il existe, du moins par synthèse, deux autres titanate et oxyde mixte $(TiO_4)_3Fe_4$ et $TiFe_2O_4$. Ils indiquent également sous le nom d'illménites des composés $m(TiO_2, FeO)$, nFe_2O_2, m et n pouvant varier dans un large intervalle. Nous avons montré qu'il s'agissait là de deux types de solutions solides : $[Ti^{+4}_{1-y}, Fe^{+3}_{2y}, Fe^{+2}_{1-y}]O_3$ avec $0 \leqslant y \leqslant 1/3$, et $[Fe^{+2}_{2-2x}, Ti^{+4}_{x}, Fe^{+2}_{x}]O_3$ avec $0 \leqslant x \leqslant 1/3$, ce qui revient à fixer les limites $m = 2$ et $n = 1$ dans le premier cas, et $m = 1$ et $n = 2$ dans le second.

D'autre part, ils groupent sous le nom de « spinellides », c'est-à-dire des composés de type spinelle, trois espèces de minéraux :

a) la magnétite Fe_3O_4,

b) la magnésoferrite Fe_2O_3, (Fe, Mg)O), magnétite substituée par FeO, qu'il convient d'écrire $[Fe^{+3}_2, Fe^{+2}_{1-x}, Mg^{+2}_x]O_4$ avec $0 \leqslant x \leqslant 1$,

c) les titanomagnétites $(Fe, Ti)_2O_3$, FeO. Ceci mérite un examen particulier. L'étude au microscope a bien permis à ces auteurs de déceler la structure spinelle dans les titanomagnétites, mais leur interprétation est erronée par le fait que nous n'avons jamais constaté dans nos produits la présence d'ions Ti^{+3}. Rappelons qu'au cours de l'attaque par un acide d'un mélange de TiO_2 et de Fe en vue d'une analyse chimique, le fer est susceptible, par formation d'hydrogène naissant, de réduire les ions Ti^{+4} à l'état Ti^{+3}. C'est probablement ce fait, que nous avons nous-même constaté, qui a induit les auteurs en erreur et leur a fait noter le titane à l'état trivalent dans leur formule. Nous avons montré que les titanomagnétites doivent être considérées comme des solutions solides Fe_3O_4 — $TiFe_2O_4$ et s'écrire $[Fe^{+3}_{2-2x}, Ti^{+4}_{x}, Fe^{+2}_{1+x}]O_4$ avec $0 \leqslant x \leqslant 1$.

Ces auteurs ont bien soupçonné la possibilité de formation de solutions solides entre oxydes de fer et oxydes mixtes de fer et de titane, et ont proposé les deux types de substitution :

$$Ti^{+3} \rightleftarrows Fe^{+3} \qquad \text{et} \qquad Ti^{+4} \rightleftarrows 2Fe^{+2}.$$

Nous pensons que le seul type de substitution à invoquer :

$$Ti^{+4}Fe^{+2} \rightleftarrows 2Fe^{+3}$$

respecte bien les lois générales de substitution, en particulier la fixité du nombre de cathions.

Nous avons examiné les courbes thermomagnétiques données par ces auteurs. Elles mettent en évidence des points de Curie compris entre 575° et — 30° C. Nous avons relevé les trois roches volcaniques suivantes dont sont données les compositions chimiques :

Minéraux	θ_c	o/o mol. TiO_2	o/o mol. Fe_2O_3	o/o mol. FeO	Pt figuratif
Erakatoa	355°	25,5	24,5	50	*a*
Guimar	75°	36	11	53	*b*
Chinyero	— 30°	48	6	46	*c*

Nous avons transformé les compositions en o/o mol. pour 100 molécules de l'ensemble $TiO_2 + Fe_2O_3 + FeO$, et porté les points figura-

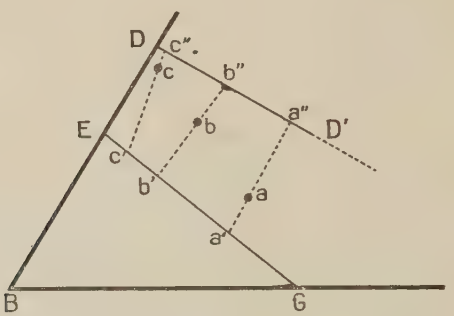


Fig. 12. — Application du diagramme $TiO_2 — Fe_2O_3 — FeO$, à l'étude de quelques titanomagnétites naturelles.

tifs sur un diagramme ternaire TiO_2 — Fe_2O_3 — FeO (fig. 12). En traçant les droites de correspondances approximatives, on retrouve bien sur EG, des points a', b', c' qui correspondent aux points de Curie indiqués. D'autre part, l'analyse chimique montre, dans ces produits, d'assez fortes quantités de SiO_2 et Al_2O_3 et d'autres plus faibles de MgO, Na_2O, K_2O et CaO. Toutes ces impuretés peuvent influer sur la température des points de Curie et modifier l'allure des courbes thermomagnétiques (3 à 5), mais il reste acquis que les variations les plus importantes du point de Curie de Fe_3O_4 sont imputables à des magnétites substituées par $TiFe_2O_4$.

VIII. — Conclusions

L'étude du système ternaire TiO_2 — Fe_2O_3 — FeO a montré l'existence de quelques phases et solutions solides nouvelles, inconnues ou mal connues jusqu'ici :

a) le titanate ferrique $(TiO_4)_3Fe_4$, tétragonal à faces centrées, ($a = 9{,}30$ Å, $c = 9{,}50$ Å, $c/a = 1{,}02$), voisin de cubique à faces centrées. Ce composé est ferromagnétique faible et possède un point de Curie à 240° ;

b) l'oxyde mixte $TiFeO_3$ rhomboédrique de type $D5_1$ ($a = 5{,}48$ Å, $\alpha = 53°47$) composé paramagnétique ;

c) l'oxyde mixte $TiFe_2O_4$, cubique à faces centrées de type spinelle $H1_1$ ($a = 8{,}534$ Å), paramagnétique ;

d) entre $TiFeO_3$ et Fe_2O_3, deux solutions solides limitées, l'une de base Fe_2O_3, limitée à ($2Fe_2O_3$, $TiFeO_3$), l'autre de base $TiFeO_3$ limitée à ($2TiFeO_3$, Fe_2O_3) ;

e) entre $TiFe_2O_4$ et Fe_3O_4 une solution solide totale, avec diminution continue du point de Curie de Fe_3O_4 depuis 575° jusqu'à des températures inférieures à la température ordinaire, et accompagnée d'une augmentation du paramètre de la magnétite.

Les conditions d'équilibre entre ces différentes phases ont été mises en évidence par représentation graphique sur le diagramme ternaire TiO_2 — Fe_2O_3 — FeO. Nous avons montré qu'il est possible d'interpréter ces solutions solides par la substitution :

$$Ti^{+4}Fe^{+2} \rightleftarrows 2Fe^{+3}$$

en respectant les conditions suivantes :

— stabilité du réseau d'oxygène,

— constance du nombre de cathions,

— neutralité électrique du réseau.

Ces considérations nous ont servi à interpréter les courbes d'analyse thermomagnétique de Chevallier et Pierre (1), effectuées sur des laves volcaniques ferromagnétiques.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Chevallier et Pierre. — *Ann. Phys.*, 1932 [10], **18**, 383.

(2) Koenisberg. — *Gerl. Beit. z. Geophys.*, 1938, **53**, 4, 346 ; *Terrest. Mag. and atm. Elect.*, 1938, **43**, 119 ; 1938, **43**, 130.

(3) Bénard et Chaudron. — *C. R.*, 1937, **204**, 766.
Bénard. — *Thèse Paris*, 1939 ; *Ann. Chim.*, 1939 [12], 5.

(4) Hugget et Chaudron. — *C. R.*, 1928, **186**, 1617.
Hugget. — *Thèse Paris*, 1928.
(5) Pouillard et Michel. — *C. R.*, 1948, **227**, 194.
(6) Ewald. — *Strukturbericht*, Leipzig, 1931, **1**, 240.
(7) Ewald. — *Strukturbericht*, Leipzig, 1931, **1**, 181, 204, 206.
(8) Ewald. — *Strukturbericht*, Leipzig, 1931, **1**, 158, 204, 206.
(9) Ewald. — *Strukturbericht*, Leipzig, 1931, **1**, 778.
(9 *bis*) Ewald. — *Strukturbericht*, Leipzig, 1931, **1**, 300.
(10) Weiser et Milligan. — *J. Phys. Chem.*, 1934, **38**, 513.
(11) Ewald. — *Strukturbericht*, Leipzig, 1931, **11**, 53.
(12) Menzer. — *Zeit. f. Krist.*, 1931, **78**, 136.
(13) Bruhns. — *Zeit. f. Krist.*, 1884, **8**, 54.
(14) Bourgeois. — *Bull. Soc. Min.*, 1885, **9**, 248.
(15) Tamman. — *Zeit. anorg. Chem.*, 1925, **149**, 58.
(16) Hautefeuille et Bourgeois. — *Bull. Soc. Min.*, 1885, **9**, 248.
(17) Manchot. — *Zeit. anorg. Chem.*, 1912, **74**, 79.
(18) Ewald. — *Strukturbericht*, Leipzig, 1931, **1**, 300.
(19) Passérini. — *Gazz. Chim. Ital.*, 1930, **60**, 957.
(20) Taylor. — *Zeit. phys. Chem.*, 1930 [B], **9**, 261.
(21) Hollgersson. — *Zeit. anorg. Chem.*, 1931, **198**, 69.
(22) Pouillard et Michel. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948 [5], **15**, 962.
(23) Forrer. — *J. de Phys.*, 1933, **4**, 109.
(24) Brun. — *Phys. et nat.*, 1924, **6**, 244.
(25) Pouillard et Michel. — *C. R.*, 1949, **228**, 1232.

NOTE

Une publication de Th. Ernst (*Z. Augew. Min.* (1943, **4**, 194) dont nous n'avons eu connaissance qu'en cours d'impression, nous apprend que l'auteur a su préparer $TiFe_2O_4$ par fusion de TiO_2 et FeO et en obtenir un diagramme de rayons X.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Les recherches que nous venons d'exposer permettent de poser des conclusions dans trois domaines différents :

A. — Comportement des oxydes de Al et Cr vis-a-vis des oxydes de fer. — L'alumine donne avec le sesquioxyde rhomboédrique de fer deux solutions solides limitées, alors que les oxydes de fer et de chrome peuvent former des solutions solides totales. Le sesquioxyde de fer influe sur la transformation de l'alumine cubique en alumine rhomboédrique; il favorise l'évolution de l'alumine vers son état cristallin le plus stable.

Les ions ferriques de la magnétite peuvent être remplacés par des

ions Al^{+3} et Cr^{+3}, les caractéristiques de Fe_3O_4 s'en trouvant modifiées : le paramètre et le point de Curie s'abaissent en fonction de la teneur en substituant, jusqu'à la limite de substitution.

L'oxydation de ces magnétites substituées à l'alumine conduit à des sesquioxydes cubiques de fer stabilisés. L'analyse thermomagnétique a révélé une propriété tout à fait remarquable ; la saturation du sesquioxyde de fer par l'alumine, qui est d'environ 10 o/o mol. à température ordinaire, varie fortement avec la température. Il a été possible par une trempe énergique à l'eau à partir d'une température convenablement choisie, de maintenir en sursaturation, à température ordinaire, de fortes quantités d'alumine dans la phase cubique. Il existe une autre méthode de préparation de ces solutions solides cubiques, à savoir la calcination des mélanges de nitrates de Fe et Al.

Cette étude met en évidence une analogie structurale très remarquable des sesquioxydes de Fe et Al. Ils présentent en effet deux formes allotropiques identiques : rhomboédrique (α) et cubique (γ). Ces similitudes de structure, jointes à des rayons ioniques très voisins, expliquent l'existence de deux séries de solutions solides (α) et (γ) entre ces oxydes. Le fait que deux oxydes, possédant deux formes allotropiques identiques, donnent deux séries de solutions solides, semble un fait très rare en chimie minérale.

B. — Comportement de l'oxyde de titane vis-a-vis des oxydes de fer. — Il a été réalisé la synthèse de deux oxydes mixtes $TiFeO_3$, rhomboédrique et isomorphe de $Fe_2O_3\alpha$, $TiFe_2O_4$, cubique à faces centrées, de type spinelle, et du titanate ferrique $(TiO_4)_3Fe_4$, tétragonal à faces centrées, presque cubique.

L'analogie de structure entre $TiFeO_3$ et $Fe_2O_3\alpha$ d'une part, $TiFe_2O_4$ et Fe_3O_4 d'autre part, nous a amené à étudier deux groupes de solutions solides : $TiFeO_3$ et Fe_2O_3 donnent lieu à deux solutions solides limitées, l'une de base $TiFeO_3$, l'autre de base $Fe_2O_3\alpha$; TiO_4Fe_2 et Fe_3O_4 donnent toute une gamme de solutions solides totales, entraînant une variation concomitante du point de Curie et du paramètre de la magnétite.

Ces résultats ont été rassemblés en un diagramme ternaire $TiO_2 — Fe_2O_3 — FeO$, qui rend compte des faits mentionnés plus haut et qui permet d'interpréter la structure et les propriétés magnétiques de certains produits naturels (titanomagnétites, illménites).

Ces substitutions apportent des indications précieuses sur la chimie du titane tétravalent :

a) La possibilité de substituer des ions Ti^{+4} à des ions Fe^{+3} dans Fe_2O_3 et Fe_3O_4 confère à l'ion Ti^{+4} un caractère nettement métallique dans les composés $TiFeO_3$ et $TiFe_2O_4$. Par suite, ces corps ne doivent pas être considérés comme des sels de fer d'acides titaniques, mais plutôt comme des oxydes mixtes de fer et de titane.

b) Il n'a été observé aucune solution solide entre le titanate ferri-

que $(TiO_4)_3Fe_4$ et les oxydes de fer. L'ion Ti^{+4} possède donc dans ce composé un caractère nettement métalloïdique, et $(TiO_4)_3Fe_4$ doit être regardé comme un véritable sel d'acide titanique, présentant de ce fait une grande analogie avec les silicates.

C. — Résumé de l'action d'éléments de valence différente sur Fe_3O_4. — Ces recherches, jointes à des travaux antérieurs, permettent une vue d'ensemble des magnétites substituées, où le métal substituant est mono-, bi-, tri- ou tétravalent.

1° *Magnétites substituées par des ions monovalents.* — L'analyse chimique conduit à attribuer à ces magnétites la formule :

$$[Fe^{+3}_{2+x}, Fe^{+2}_{1-2x}, M^{+1}_{x}]O_4,$$

où M représente un métal monovalent, Na par exemple. On peut représenter le mécanisme de formation de ces magnétites par le schéma : $2Fe^{+2} \rightleftarrows Fe^{+3}M^{+1}$, c'est-à-dire que lorsqu'un ion ferreux est remplacé par un ion monovalent, un autre ion ferreux devient ferrique.

2° *Magnétites substituées par des ions bivalents.* — On attribue à ces magnétites la formule $[Fe^{+3}_{2}, Fe^{+2}_{1-x}, M^{+2}_{x}]O_4$, où M représente un ion de métal monovalent : Co, Mg, Cu,... La formation de ces magnétites substituées est très simple : ions ferreux et ions M^{+2} se substituent ion par ion : $Fe^{+2} \rightleftarrows M^{+2}$.

3° *Magnétites substituées par des ions trivalents.* — Nous avons montré qu'elles sont du type $[Fe^{+3}_{2-x}, M^{+3}_{x}, Fe^{+2}]O_4$, les ions des métaux trivalents (Al, Cr) se substituant aux ions ferriques $Fe^{+3} \rightleftarrows M^{+3}$.

4° *Magnétites substituées par des ions tétravalents.* — Les solutions solides totales entre $TiFe_2O_4$ et Fe_3O_4 peuvent s'écrire :

$$[Fe^{+3}_{2-2x}, Ti^{+4}_{x}, Fe^{+2}_{1+x}]O_4,$$

c'est-à-dire que deux ions Fe^{+3} sont remplaçables par un ion Ti^{+4} et un ion Fe^{+2}, suivant l'équation : $2Fe^{+3} \rightleftarrows Ti^{+4}Fe^{+2}$.

La formation de toutes ces magnétites substituées se fait en respectant les trois conditions :

— stabilité du réseau d'oxygène,

— fixité du nombre de cathions,

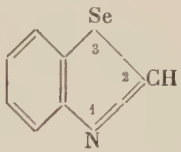
— neutralité électrique de l'édifice cristallin.

Ce mécanisme, soumis aux trois conditions énoncées, a déjà permis de rendre compte des substitutions dans un grand nombre de solutions solides. En effet, si son domaine d'élection est incontestablement la chimie des silicates, il s'est montré très fécond dans l'interprétation de la structure des magnétites substituées.

SUR LE BENZSÉLÉNAZOLE ET QUELQUES-UNS DE SES DÉRIVÉS

Par J. DEVELOTTE

Tchelitcheff et Metzger ayant entrepris dernièrement au laboratoire du professeur Courtot l'étude du méthylbenzthiazole, il a semblé intéressant d'envisager des corps hétérocycliques très voisins, dans lesquels l'hétéroatome de soufre est remplacé par le sélénium et qui constituent la série du benzsélénazole. Dans la suite de cet exposé nous adopterons toujours la nomenclature proposée par V. Grignard et Rambaud (1) : les atomes du cycle pentagonal du benzsélénazole étant numérotés à partir de l'azote :



CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE

Le premier dérivé du benzsélénazole signalé dans la littérature a été obtenu par Bauer (2) qui prépare tout d'abord le sel de zinc de l'orthoaminosélénophénol, sur lequel le chlorure de benzoyle réagit directement pour donner le phényl-2 benzsélénazole, cette méthode utilisant le sel de zinc de l'orthoaminosélénophénol comme point de départ des synthèses dans la série du benzsélénazole est de beaucoup la plus importante, et a été employée avec succès par Clark (3), Hassan et Hunter (4) puis nous-mêmes ; Bauer part de sélénocya-

(1) V. Grignard et Rambaud, *Traité de Chimie Organique*, 18, 7.
(2) Bauer, *Ber. der chem. Gesells.*, 1913, 46, 92.
(3) Clark, *Journ. chem. Soc. London*, 1927, 2805 et 1928, 2313.
(4) Hunter, *Id.*, 1935, 1762.

nure de potassium qu'il fait copuler avec le dérivé diazoïque de l'orthonitraniline, avec élimination d'azote on obtient de l'orthonitrophénylsélénocyanure, ce dérivé est décomposé par l'action des bases en orthonitrosélénophénol, que Bauer réduit en aminosélénophénol par l'action de l'hydrosulfite de sodium, ce sélénophénol est ensuite oxydé par l'eau oxygénée en ortho ortho'diamino-diphényldiséléniure, repris par l'acide chlorhydrique et le zinc en poudre qui le réduit de nouveau en aminosélénophénol que l'on précipite sous forme de son sel de zinc, en ajoutant de l'acétate de soude à la solution chlorhydrique de réduction. Le rendement total de ces opérations est de 54 o/o à partir du sélénonitrile.

De petites modifications de détail ont été proposées : tout d'abord par Bauer lui-même (*loc. cit.*) qui a tenté, sans grand succès d'obtenir le dinitrodiphényldiséléniure par action de séléniure de sodium sur l'orthonitrochlorobenzène, les rendements sont très mauvais. Clark (1) améliore le rendement de 2 o/o en substituant le ferricyanure de potassium à l'eau oxygénée.

Hunter (*loc. cit.*) réduit l'orthonitrophénylsélénocyanure par le sodium et l'alcool au lieu d'hydrosulfite, après action de la soude, il n'indique pas le rendement et, du reste, décrit le sel de zinc de l'orthoaminosélénophénol comme un corps coloré en jaune alors qu'il est parfaitement blanc lorsqu'il est pur.

D'autres méthodes ont aussi été utilisées de façon plus restreinte : Fromm (2) obtient le phénylbenzsélénazole avec un rendement de 20 o/o en chauffant la benzoylaniline avec le sélénium.

Hassan et Hunter (3) préparent des dérivés du benzsélénazole par cyclisation en présence de brome de phénylsélénourées plus ou moins substituées (phénylsélénourée, diphénylsélénourée ; phénylméthylsélénourée), l'atome de sélénium se fixe alors sur le noyau phényl, ce qui engendre la chaîne hétérocyclique, les rendements sont faibles et les opérations complexes et délicates.

Méthodes de dosage du sélénium

Un élève de Courtot, Motamédi (4) a passé en revue dans sa thèse les diverses méthodes de dosage du sélénium dans les composés organiques, il ne retient comme pratique que la destruction du corps organique par un excès de peroxyde de sodium, puis précipitation du sélénium par l'anhydride sulfureux après acidification du produit de l'oxydation mis en solution aqueuse et pesé.

(1) Clark, *Journ. chem. Soc. London*, 1927, 2805.
(2) Fromm, *Liebigs Annalen*, 1913, 401, 178.
(3) Hassan et Hunter, *Journ. chem. Soc. London*, 1935, 1762.
(4) Motamédi, *Thèse Université Nancy*, 1936, 59.

D'autres méthodes ont également été proposées : Lyons et Schinn (1) attaquent la substance de la même manière que pour un dosage de soufre d'après la méthode de Carius, l'acide sélénieux formé est titré à l'hyposulfite de sodium. Bauer (2) utilise aussi la méthode de Carius et précipite le sélénium par le sulfite de sodium. Ferichs (3) suit la même méthode pour l'attaque mais isole le sélénium sous forme de sélénite d'argent titré ensuite. Clark (4) utilise le permanganate de potassium et l'acide nitrique comme agents d'attaque, le sélénium est isolé ensuite par réduction à l'aide d'anhydride sulfureux. Martson et Bogert (5) utilisent la méthode de Kjeldahl pour la décomposition du corps organique et dosent le sélénium isolé par réduction à l'anhydride sulfureux.

Les diverses méthodes indiquées ont été essayées, sauf celle de Motamédi au peroxyde de sodium, ce corps étant introuvable à ce moment dans le commerce ; le procédé de Marston et Bogert est celui qui nous a donné très nettement les meilleurs résultats avec le minimum de complication opératoire : 0,2 g. environ de la substance à analyser sont introduits dans un petit matras en pyrex d'une capacité de 30 cm³, puis on ajoute 10 cm³ d'un mélange de 1/3 d'oléum 20 o/o et 2/3 d'acide sulfurique pur 66° Bé. Le contenu du matras est chauffé au bain de sable, jusqu'à décoloration complète, à la limite de l'ébullition, on le laisse alors refroidir et on le verse doucement dans un bécher de 400 cm³ contenant 20 à 30 cm³ d'eau distillée, la solution est additionnée, avec précaution, d'un léger excès d'ammoniaque, puis acidifiée par 50 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Le volume étant complété à 200 cm³ par de l'eau distillée on chauffe à l'ébullition puis arrête le chauffage et fait passer un courant d'anhydride sulfureux, à la cadence d'une bulle par seconde environ, pendant 1 heure. Le précipité de sélénium obtenu est laissé 12 heures au repos puis filtré sur creuset de Schott, lavé à l'eau, séché et pesé.

Le dosage du carbone et de l'hydrogène se fait, comme l'a indiqué Motamédi, par la méthode ordinaire de Marek, en laissant entre le four à amiante platinée et le four à bioxyde de plomb et chromate de plomb, un petit espace où se dépose l'anhydride sélénieux formé, qui ne vient pas ainsi gêner les mesures.

Comme l'a indiqué Ferichs (*loc. cit.*) le dosage des halogènes peut se faire par oxydation ordinaire en tube scellé avec de l'acide nitrique et du nitrate d'argent, le sélénite d'argent formé conjointement aux halogénures d'argent est dissous par ébullition avec de l'acide nitri-

(1) Lyons et Shinn, *Journ. Amer. chem. Soc.*, 1902, 1087.
(2) Bauer, *Berichte der chem. Gesells.*, 1915, **48**, 507.
(3) Ferichs, *Archiv. der Pharm.*, 1902, **240**, 656.
(4) Clark *Journ. chem. Soc. London*, 1927, 2805.
(5) Marston et Bogert, *Journ. Am. chem. Soc.*, 1927, **49**, 2011.

que dilué, l'halogénure d'argent seul reste insoluble, on peut ensuite reprendre la solution nitrique pour y doser le sélénium.

Repérage des températures de fusion. — Toutes les températures de fusion indiquées dans ce travail sont corrigées.

Sélénium utilisé. — Le sélénium utilisé a été fourni par la maison Billaut; il est sous forme de poudre fine amorphe, son titre est 99,6 o/o, les impuretés étant des traces de silice et d'eau et n'ont en rien gêné les réactions subséquentes.

CHAPITRE II

Préparation du sel de zinc de l'orthoaminosélénophénol. — C'est Bauer (*loc. cit.*) qui a donné le premier, comme on l'a vu, le principe de cette préparation, les auteurs suivants n'ont modifié son mode opératoire que sur de minimes points de détail et le rendement final oscille toujours entre 54 et 56 o/o, nous avons repris les expériences de Bauer en vue d'améliorer le rendement et de simplifier les opérations.

Préparation du sélénocyanure de potassium. — Ce produit est préparé par action du cyanure de potassium sur le sélénium, d'après les indications de Muthmann et Schrœder (1) : ces auteurs opèrent par fusion d'un mélange intime de sélénium et de cyanure de potassium, la masse est reprise par l'eau puis le sélénocyanure dissous dans l'alcool absolu et l'excès de cyanure décomposé par un courant de gaz carbonique. Cette préparation a été légèrement modifiée par nous : la température de fusion du mélange sélénium-cyanure est avantageusement abaissée par addition de quelques gouttes d'eau, on évite ainsi une fusion du sélénium qui se rassemble alors en gouttelettes peu réactives; l'emploi d'alcool absolu est inutile si on désire avoir seulement une solution de sélénocyanure, nous reprenons donc directement le produit de la fusion par l'eau, chauffons 3 heures au bain-marie et la solution aqueuse est utilisée telle quelle, après filtration et traitement par l'acide carbonique. Le rendement est sensiblement quantitatif.

Préparation du diazo d'orthonitraniline. — Les sels d'orthonitraniline sont peu solubles et nous avons renoncé à effectuer une solubilisation préalable du produit en milieu acide, nous opérons directement sur la base finement pulvérisée et tamisée : 69 g. sont empâtés avec de l'eau, au mortier, et la pâte versée dans un bécher de 2 litres,

(1) Muthmann et Schrœder, *Berichte der Deutsch. chem. Gesells.*, 1900, 1765.

77 g. d'acide sulfurique concentré dilués dans 100 g. d'eau et refroidis à 0° y sont ajoutés et le volume total complété à 1 litre par de l'eau et un excès de glace. Le mélange brassé énergiquement est additionné d'un seul coup de 40 g. de nitrite de sodium en solution dans 100 cm^3 d'eau, le brassage est maintenu un quart d'heure avec excès constant de glace, puis la solution est filtrée pour éliminer la faible quantité de base non diazotée. Le diazo ainsi obtenu copule en milieu acide faible avec le sélénocyanure de potassium pour donner, avec élimination d'azote, l'orthonitrophénylsélénocyanure ; la solution filtrée est donc neutralisée, par addition d'acétate de soude en solution saturée, jusqu'à disparition de la réaction acide sur papier au rouge Congo.

Préparation du phénylsélénocyanure ortho nitré. — L'opération précédente fournit une demi-molécule de diazo d'orthonitraniline en solution dans un volume de 2 litres environ, la copulation doit être effectuée sans retard car le produit n'est pas stable en milieu acide faible. Pour effectuer la copulation on utilise la solution de sélénocyanure obtenue précédemment et diluée à raison d'une demi-molécule pour 5 à 600 cm^3, 250 cm^3 environ de la solution de diazo sont versés dans un bécher de 2 litres ainsi qu'un peu de glace, 150 cm^3 d'eau et quelques gouttes d'éther pour abattre les mousses, on verse alors lentement en agitant le sélénocyanure. La copulation est immédiate et le produit formé perd aussitôt N_2 pour donner le phénylsélénocyanure sous forme d'un précipité jaune volumineux. Pour assurer un énergique brassage du liquide, il est bon de disposer de deux béchers de 2 litres et de verser rapidement le mélange de l'un dans l'autre, on vérifie la marche de la réaction par des touches sur papier-filtre avec du β-naphtolate de sodium, on doit laisser un petit excès de diazo. Si le sélénocyanure était en léger excès, il aurait tendance à se décomposer à l'air avec libération de sélénium rouge, donnant mauvais aspect au produit, au contraire, l'excès de diazo ne nuit pas et s'élimine facilement par lavage.

On recommence plusieurs fois l'opération, jusqu'à épuisement des solutions de diazo et de sénélocyanure, on rassemble tous les liquides dans un bac de capacité convenable et le précipité de phénylsélénocyanure chargé de bulles d'azote vient flotter à la surface de l'eau-mère, il n'y a qu'à le recueillir et à le filtrer puis laver à l'eau sur filtre. Rendement sensiblement quantitatif, comme l'a indiqué Bauer (*loc. cit.*). On peut l'obtenir analytiquement pur par cristallisation dans l'alcool où il est assez soluble à chaud, nous avons constaté qu'il est aussi très facilement sublimable sous vide, il se présente alors sous forme de belles lamelles cristallines transparentes, de couleur jaune paille, fondant à 142° comme l'avait indiqué Bauer. L'orthonitrophényl sélénocyanure est soluble dans les solvants organiques et un peu aussi dans l'eau qu'il colore en jaune clair, il possède une

odeur forte rappelant celle d'amandes amères du benzonitrile mais avec une nuance alliacée.

Préparation du sel de zinc de l'orthoaminosélénophénol par la méthode de Bauer à partir du sélénocyanure nitré. — Avant de chercher à améliorer la préparation du sélénophénol orthoaminé nous avons repris point par point la méthode fondamentale de Bauer que personne n'avait jusqu'ici beaucoup modifiée :

Bauer (*loc. cit.*) attaque le sélénocyanure par la soude 2N qui le décompose avec formation de sélénophénate de sodium et de cyanate de sodium :

$$C_6H_4\begin{cases}NO^2\\SeCN\end{cases} + 2NaOH \rightarrow C_6H_4\begin{cases}NO_2\\SeNa\end{cases} + CNONa + H^2O.$$

La solution de sélénophénate de sodium présente une coloration bleu indigo très intense, on la chauffe à l'ébullition et on la réduit par un léger excès d'hydrosulfite de sodium. Bauer n'opérait ces réactions que sur de petites quantités de produit, et obtenait ainsi une solution d'orthoaminosélénophénate de sodium. Cette solution oxydée par l'eau oxygénée laisse précipiter l'ortho ortho'diamidodiphényl diséléniure que l'on recueille ensuite, puis que l'on traite par l'acide chlorhydrique et le zinc en milieu alcoolique, pour obtenir l'ortho-aminosélénophénol en milieu acide et en présence d'ions Zn^{++}. En diminuant l'acidité du milieu par addition d'acétate de sodium, le sel de zinc de l'orthoaminosélénophénol précipite, car il est insoluble dans les acides faibles.

Pratiquement, Bauer n'opérait que sur une base de départ de 13,8 g. d'orthonitraniline (1/10 de molécule), nous avons constaté que, pour des quantités un peu plus fortes, il y a de sérieux inconvénients à éviter :

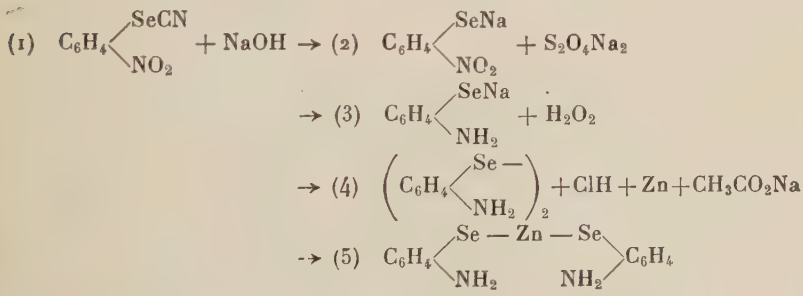
Tout d'abord, et même déjà en solution diluée, le sélénophénate de sodium ortho nitré a une grande tendance à s'oxyder à l'air pour donner de l'ortho ortho'dinitrodiphényldiséléniure très difficile à réduire ensuite, et si la solution est un peu concentrée il y a, en outre, une assez forte résinification, surtout à chaud ; pour obtenir une réduction satisfaisante sur une quantité de sélénocyanure qui ne peut cependant guère dépasser 20 g., il convient de la broyer finement au mortier, de l'ajouter à un volume d'eau bouillante de 1 litre environ contenant déjà de l'hydrosulfite de sodium en dissolution, on verse ensuite constamment de l'hydrosulfite en agitant bien et maintenant la température au voisinage de l'ébullition, il faut pour une bonne réduction, un assez gros excès d'hydrosulfite (de 25 à 50 o/o) ; ensuite, contrairement aux affirmations de Bauer et ultérieurement de Leslie Marshall Clark (*loc. cit.*) il n'est nullement besoin d'ajouter un agent d'oxydation pour obtenir la transformation du séléphénol et on voit

rapidement la solution se troubler, un précipité jaune pulvérulent se forme et au bout de 12 heures environ, il suffit de le filtrer pour recueillir le diséléniure qu'une cristallisation dans l'alcool fournit pur.

L'ortho ortho'diaminodiphényldiséléniure se présente sous la forme de larges aiguilles cristallines d'un beau rouge orangé, insolubles dans l'eau, solubles dans les solvants organiques, fondant à 81° comme l'a indiqué Bauer.

Ce diséléniure en solution alcoolique est facilement réduit par le zinc et l'acide chlorhydrique pour redonner l'orthoaminosélénophénol et la solution passe de l'orangé au gris clair, il suffit d'ajouter de l'acétate de soude pour obtenir un précipité blanc de sel de zinc de l'orthoaminosélénophénol, les rendements à la réduction en milieu alcoolique chlorhydrique sont sensiblement quantitatifs, mais il n'en est pas de même de ceux de la réduction à l'hydrosulfite et finalement, le rendement global à partir de l'orthonitrophénylsélénocyanure ne dépasse pas 55 o/o, nombre déjà obtenu par Bauer.

Critique et perfectionnement de la méthode de Bauer. — Etant donné la suite des réactions utilisées :



on s'est demandé pourquoi il y avait lieu de faire subir au dérivé sodé aminé (3) une oxydation suivie d'une réduction qui ramène en pratique au point de départ. Nous avons donc cherché à éliminer une oxydation inutile en (4), et même à passer directement du sélénocyanure à l'aminosélénophénol, problème que ne semble s'être posé ni Bauer ni ses continuateurs.

a) *Essais directs sur le sélénonitrile, réduction en milieu acide.* — Le groupe — Se.C.N se scindant facilement sous l'action des bases on a cherché si une réduction directe n'éliminerait pas le groupe cyané : $Ar—Se—CN + H_2 \rightarrow Ar—Se—H + CNH$.

Il a été vérifié que la réduction en milieu acide par le zinc en poudre a lieu effectivement mais ne donne que des rendements très faibles, on obtient en majeure partie des produits résineux mal définis

provenant peut-être de la polymérisation de composés hydroxylaminés intermédiairement formés.

Un essai de réduction alcaline en présence d'hydrosulfite de soude, de soude et de zinc, ce qui devrait théoriquement conduire au sel de zinc attendu ne conduit pas à ce composé mais à une décomposition profonde de la molécule car il se produit un dégagement important d'hydrogène sélénié par acidification.

b) *Réduction en milieu alcalin.* — On a alors cherché à produire la réduction cherchée en milieu alcalin en présence de zinc, les résultats obtenus ont été tout de suite très encourageants, la réaction s'opère en deux étapes presque simultanées : tout d'abord, il y a décomposition du sélénocyanure en sélénophénol à cause de l'alcalinité du milieu, le sélénophénol orthonitré se réduit ensuite en aminosélénophénol qui reste en solution sous forme de sélénophénate de sodium.

La réduction était cependant assez capricieuse au cours de nos premiers essais, elle était en particulier très sensible à la qualité du zinc utilisé, par exemple des échantillons de zinc de même qualité, mais de provenance différente, ont donné des résultats entièrement discordants, les rendements variant du simple au triple ou plus encore, on s'est donc attaché à mettre au point une méthode indépendante autant que possible des légères différences de qualité du zinc utilisé.

On a essayé, tout d'abord, sans succès, de faire agir la soude sans zinc pour obtenir la transformation en orthonitrosélénophénol, puis d'acidifier en ajoutant du zinc en poudre, en fait il y a formation de résines et d'ortho ortho'dinitrodiphényldiséléniure qui se réduit ensuite très difficilement et très mal, les résultats sont identiques, que l'on opère en solution alcoolique ou aqueuse. Si l'on opère en milieu constamment alcalin, mais avec une trop forte concentration en soude, on a encore une résinification partielle et, de plus, une petite partie du sélénophénol paraît être scindée en aniline et sélénium qui se redissout dans la liqueur alcaline. En tenant compte de tous ces facteurs, nous avons utilisé avec succès le mode opératoire suivant :

50 g. d'orthonitrophénylsélénocyanure sont empâtés finement au mortier avec de l'eau, la pâte aussi fine que possible obtenue est versée dans un ballon à trois tubulures de 2 litres. La tubulure centrale servant à l'introduction d'un agitateur à joint de mercure et les deux tubulures latérales portant, l'une un réfrigérant ascendant et l'autre un tube recourbé muni d'un robinet servant à vidanger les mousses en cas d'emballement de la réaction. On ajoute 8 à 900 cm^3 d'eau et un gros excès de zinc en poudre fine, de deux à trois fois la quantité théorique.

On chauffe le mélange et on ajoute une quarantaine de centimètres cubes d'alcool qui permet d'homogénéiser un peu plus le milieu.

Lorsque le liquide est porté à ébullition, on met en marche l'agi-

tateur, qui doit être conçu de façon à assurer un énergique brassage du mélange, on enlève le brûleur de chauffage et on verse lentement par le réfrigérant une solution de 69 g. de soude caustique dans 60 à 80 cm^3 d'eau, les premiers centimètres cubes provoquent un bleuissement intense du liquide par suite de la formation du sel de sodium de l'orthonitrosélénophénol, puis la réduction s'opère et l'ébullition est maintenue par la chaleur dégagée, on verse la soude de façon à ce qu'elle se maintienne aussi vigoureusement que possible. Si la réaction s'emballait, on éviterait l'engorgement du réfrigérant ascendant en ouvrant le robinet du tube de sûreté, mais en opérant avec soin il est très facile de maintenir la réaction régulière. Lorsque toute la soude est versée, on maintient l'ébullition de façon à avoir au réfrigérant un reflux d'une goutte par seconde environ, le liquide devient jaune brun de plus en plus foncé, et il se dépose assez souvent une légère couche blanche d'oxyde de zinc sur les parois du ballon, on suit la réaction en opérant de temps en temps une prise d'essai à l'aide d'un tube affilé (on enlève le tube de sûreté pour pouvoir faire la prise) et on verse quelques gouttes du liquide prélevé dans un tube à essai contenant 1 cm^3 d'acide acétique puis on agite vigoureusement. Lorsque la réaction est terminée, il doit se former un abondant précipité blanc jaunâtre de sel de zinc de l'aminosélénophénol, cela se produit au bout de 40 à 45 minutes environ, et grâce à l'excès de zinc, on a de bons résultats quelle que soit la qualité du réducteur, le temps de réduction seul diffère un peu suivant le cas, mais grâce au contrôle facile de la réaction, on peut toujours la mener à bien de façon convenable.

La réduction terminée, on arrête le chauffage mais en maintenant l'agitation et refroidit le contenu du ballon par de l'eau glacée, puis arrête l'agitateur, l'excès de zinc précipite et peut servir pour une autre opération, on verse ensuite le liquide dans un becher de 2 litres et ajoute 3 à 4 poignées de glace pour maintenir froide la solution d'aminosélénophénol brut, faute de quoi il risquerait de se produire une forte résinification et en même temps une formation notable de diaminodiphénylséléniure. On neutralise alors presque exactement par de l'acide chlorhydrique, la glace absorbe la chaleur dégagée, et on complète la neutralisation par addition d'acide acétique qui forme le milieu voulu pour la précipitation du sel de zinc, alors que les autres impuretés restent dissoutes ; on filtre puis reprend par de l'eau chaude le produit plus ou moins jaunâtre obtenu, formé de sel de zinc de l'aminosélénophénol accompagné par quelques impuretés, on étend à 200 cm^3 environ et ajoute 3 à 4 pincées de poudre de zinc et assez d'acide chlorhydrique pour redissoudre le précipité, on agite quelques minutes en chauffant, cette opération doit se faire sous la hotte, car il se dégage un peu d'hydrogène sélénié provenant de traces de sélénium libre qui accompagnent toujours le séle-

nocyanure. On filtre ensuite et verse dans un bécher de 2 litres, contenant un peu de glace et une solution d'acétate de soude, on obtient un précipité blanc de sel de zinc pur, car dans la réduction acide complémentaire, les impuretés (surtout du diaminodiphényldiséléniure) sont éliminées.

Les opérations sont rapides, le rendement est de 80 o/o alors que par la méthode Bauer il atteint à peine 54 o/o.

Obtention de sel de zinc de l'aminosélénophénol a l'état anhydre et pur

Au fur et à mesure de sa production, le sel de zinc essoré est versé dans un bécher et recouvert d'alcool à 95° lorsqu'on a produit une quantité suffisante pour le but à atteindre, on prend le mélange alcoolique obtenu et on chauffe au bain-marie, les traces d'impuretés encore présentes se dissolvent, un essorage donne du sel zincique parfaitement blanc que l'on sèche dans un dessiccateur à acide sulfurique sous vide.

Le sel de zinc de l'orthoaminosélénophénol se présente sous forme d'une poudre blanche à odeur faible caractéristique, lentement altérable à l'air en donnant des résines et surtout du diaminodiphényldiséléniure que l'on peut extraire par un solvant organique quelconque dans lequel le sel de zinc est insoluble. Il se dissout dans les acides et les bases, les solutions s'oxydent rapidement en diséléniure et résines.

Comme Bauer l'a montré (*loc. cit.*) il se transforme en sélénophénate de plomb, rouge orangé, si on le traite en suspension aqueuse par quelques gouttes d'acétate de plomb ; il est bon de chauffer légèrement pour que la réaction soit bien complète.

Analyse. — Sur un échantillon épuisé complètement à l'alcool à 95°, on a dosé le zinc par la méthode indiquée par Bauer en le calcinant simplement à l'air puis pesant ZnO formé :

$C_{12}H_{12}N_2Se_2Zn$: Tr. o/o : Zn, 16,01 ; Se, 38,34. — Calc. : Zn, 16,04 ; Se, 38,75.

CHAPITRE III

SYNTHÈSE DANS LA SÉRIE DU BENZSÉLÉNAZOLE

Existence d'une méthode générale de synthèse. — En étudiant la bibliographie des dérivés du benzsélénazole, préliminairement à nos travaux personnels, nous avons été frappés par le manque de systématique des divers auteurs ayant étudié cette question :

Bauer en 1913 (1) au cours de ses études sur le sélénophénol, prépare du phénylbenzsélénazole par action du chlorure de benzoyle sur le sel de zinc de l'orthoaminosélénophénol, mais n'insiste aucunement sur cette réaction dont il n'indique pas même le rendement.

Fromm (2) puis Bogert (3) préparent le phénylbenzsélénazole par fusion de la benzoylaniline avec le sélénium avec des rendements respectivement de 20 et de 60 o/o.

Clark (4) condense le sel de zinc de l'aminosélénophénol avec l'acide formique, ce qui lui donne du benzsélénazole avec un rendement de 26 o/o, il ne parvient pas à opérer une condensation semblable avec l'acide acétique pour l'obtention de 2 méthylbenzsélénazole et doit utiliser le chlorure d'acétyle pour y parvenir avec un rendement de 68 o/o.

Marston et Bogert (5) utilisent avec succès des chlorures d'acides nitrobenzoïques pour obtenir des phénylbenzsélénazoles nitrés dans le noyau phényl et la condensation du chlorure d'oxalyle avec le sel de zinc de l'aminosélénophénol leur fournit du dibenzsélénazolyl.

Enfin, Hassan et Hunter (6) préparent des dérivés du benzsélénazol par cyclisation en présence de brome de sélénourées substituées.

Les divers auteurs ne semblent donc guère s'être inspirés des travaux de leurs prédécesseurs, pourtant le fait que l'on peut obtenir de bons résultats en faisant réagir sur le sel de zinc de l'orthoaminosélénophénol des corps aussi différents que le chlorure de benzoyle et le chlorure d'acétyle nous a conduits à penser qu'une méthode de synthèse générale et simple dans la série du benzsélénazole pouvait être recherchée dans la condensation des chlorures d'acides avec le sel de zinc de l'aminosélénophénol. Disons tout de suite que l'expérimentation a confirmé pleinement cette vue théorique, il arrive dans quelques cas que l'on puisse obtenir un dérivé benzsélénazolique par une autre méthode, mais en utilisant convenablement le chlorure d'acide voulu on obtient toujours des résultats certains.

Comme nous le verrons, il existe quelques exceptions à la réaction des chlorures d'acides sur le sélénophénol ; mais elles s'expliquent aisément et on peut toujours arriver au dérivé voulu en opérant la transformation d'un autre produit dont l'obtention par notre méthode générale est tout à fait régulière.

---

(1) Bauer, *Ber. der chem. Gesells.*, 1913, 46, 92.
(2) Fromm, *Lieb. Annalen*, 1913, 401, 178.
(3) Bogert, *Journ. Am. chem. Soc.*, 1922, 44, 2355.
(4) Clark, *Journ. chem. Soc. London*, 1927, 2805 et 1928, 2313.
(5) Marston et Bogert, *Journ. Am. chem. Soc.*, 1927, 49, 2011.
(6) Hassan et Hunter, *Journ. chem. Soc. London*, 1935, 1762.

Synthèse dans la série du benzsélénazole. Benzsélénazoles substitués en deux par des radicaux aliphatiques

Benzsélénazole. — Clark (1) a synthétisé pour la première fois ce composé en appliquant la méthode Bauer pour l'obtention du sel de zinc de l'orthoaminosélénophénol, qu'il fait ensuite réagir sur l'acide formique anhydre, la réaction dure 14 heures à l'ébullition, Clark verse le produit obtenu dans l'eau, neutralise par l'ammoniaque et extrait le benzsélénazole brut à l'éther, sèche sur cabonate de sodium et distille sous vide ; il indique que le benzsélénazole passe à 154° sous 45 mm., son appareil était donc peu étanche, ce vide est assez mauvais ; le rendement était de 26 o/o, Clark n'indique aucune propriété physique du corps obtenu.

Nous avons repris la méthode exacte indiquée mais au bout de 2 ou 3 heures d'ébullition au réfrigérant ascendant, on constate que la solution homogène obtenue en ajoutant de l'acide formique au sel de zinc de l'*o*.aminosélénophénol se trouble fortement et donne un abondant dépôt de sélénium rouge, nous avons cependant continué le chauffage une dizaine d'heures, au bout de ce temps, nous n'avons réussi à extraire du produit de la réaction que des traces de benzsélénazole sous forme d'un liquide huileux, d'odeur forte dont nous n'étions même pas sûrs de l'identité, car Clark ne l'a aucunement décrit dans son travail, par contre, nous avons trouvé une grande quantité de sélénium libéré par coupure de la molécule de l'aminosélénophénol qui se scinde en aniline et sélénium. Cette aniline se trouve du reste transformée aussitôt en son dérivé formylé que l'on retrouve dans les eaux-mères.

Notre sel de zinc, très pur, n'étant pas à incriminer, nous avons repris l'expérience avec des échantillons d'acide formique légèrement hydratés ; les résultats obtenus ont été sensiblement équivalents. Nous avons donc repris complètement la méthode : tout d'abord nous nous sommes demandé si l'apparition d'un précipité de sélénium qui, nous l'avions remarqué, ne se produit qu'au bout d'un certain temps de réaction ne coïnciderait pas avec la fin d'une première phase de la combinaison des corps en présence : un corp nouveau, formé alors en quantité suffisante, réagirait ensuite sur lui-même ou sur un des éléments du liquide réactionnel, pour donner le précipité de sélénium observé, pour le vérifier nous avons versé le mélange réactionnel dans l'eau glacée dès l'apparition d'un léger trouble de sélénium libre, les résultats ont été de suite très encourageants car nous avons obtenu cette fois de notables quantités du corps huileux que nos précédents essais suivant la méthode de Clark

(1) Lesle, Marshall, Clark, *Journ. chem. Soc. London*, 1927, 2805.

nous avaient déjà fourni en petites quantités, mais les rendements restaient assez faibles, de l'ordre de ceux obtenus par Clark, nous avons pensé qu'il serait possible de les améliorer. La réussite de notre hypothèse nous conduisait à admettre, au moins provisoirement, que le produit formé au début de la réaction était bien le benzsélénazole et que celui-ci avait ensuite tendance à se détruire puisqu'on n'en retrouve plus ou presque plus au bout du temps que Clark déclare nécessaire pour que la réaction soit complète, nous avons cru devoir attribuer cette destruction à l'acide formique lui-même, pour l'éviter dans la mesure du possible, nous avons cherché à abaisser la température de la réaction en ajoutant un produit volatil inerte à l'acide formique, ce qui a de plus l'avantage de le diluer et de rendre *a priori* son action moins brutale. Après quelques tâtonnements, nous avons trouvé que le mélange de 30 g. de chloroforme pour 50 g. d'acide formique donne les meilleurs résultats. On utilise ce mélange à raison de 140 à 150 cm^3 pour 20 g. de sel de zinc de l'aminosélénophénol, la quantité de sel de zinc traité dans une opération est quelconque et n'influe pas sensiblement sur le rendement, pourvu que ces proportions soient respectées, en fait un excès d'acide ne nuit même aucunement mais causerait des pertes inutiles. Lors du mélange le sel de zinc se dissout et on obtient une liqueur colorée en brun par des traces d'impuretés, on fait bouillir à faible ébullition au réfrigérant ascendant, et au bout de 2 heures 1/2 environ, la réaction est achevée, on peut du reste attendre en observant attentivement le contenu du ballon que le très léger trouble rouge de sélénium libéré indique le moment d'arrêter l opération, en moyenne, elle ne dépasse pas la durée indiquée, on verse alors dans l'eau froide et neutralise par de l'ammoniaque en refroidissant avec de la glace, pour éviter les pertes en chloroforme par volatilisation, on ajoute encore un peu de chloroforme et décante la solution chloroformique de benzsélénazole obtenue.

On sèche sur carbonate ou sulfate de sodium et distille sous vide après avoir éliminé le chloroforme au bain-marie. Les rendements sont réguliers et atteignent facilement 70 o/o.

Le benzsélénazole se présente sous forme de cristaux incolores jaunissant facilement à l'air, fondant à 31°-32°, le liquide obtenu reste facilement en surfusion. La température d'ébullition est de 130° sous 10 mm. de mercure, l'indice de réfraction à 20° est : $\alpha_D = 1,6826$.

Le benzsélénazole est entraînable par la vapeur d'eau, il possède une odeur forte, légèrement empyreumatique, une parcelle déposée sur la langue y cause une sensation de saveur brûlante, suivie d'une légère anesthésie.

Anal : C_7H_5NSe : Tr. o/o : C, 45,76 ; H, 2,74 ; Se, 42,93. — Calc. : C, 46,18 ; H, 2,76 ; Se, 43,37.

Le benzsélénazole se dissout facilement dans les acides forts pour donner des sels bien cristallisés mais très hydrolysables avec libération immédiate de la base. Le chlorhydrate est isolable mais perd peu à peu de l'acide chlorhydrique au contact de l'humidité de l'air et ne peut se conserver à l'état pur.

Le sulfate forme des aiguilles blanches, on le précipite de ses solutions acides par l'addition d'acétone, il noircit à 187° et est liquide résineux à 190°.

Le bromhydrate forme des aiguilles fondant avec décomposition à 132°-133°.

Le picrate forme de petits cristaux pulvérulents assez solubles dans l'alcool, il fond à 173°.

Comme nous avions remarqué l'hydrolyse très facile des sels du benzsélénazole, nous avons pensé que nous pourrions sans doute faire l'analyse du sulfate par simple addition de chlorure de baryum à la solution diluée d'un poids connu du sel organique, les résultats ont été excellents. Nous avons rincé le précipité avec un peu d'alcool chaud pour entraîner la majeure partie du benzsélénazole libéré et nous avons suivi les méthodes classiques de dosage de l'acide sulfurique :

Poids mol. du sulfate : 1re expérience : 281 ; 2e expérience : 280. — Calc. pour C_7H_5NSe, SO_4H_2 : 280,15.

Anal. picrate : $C_{13}H_8O_7N_4Se$: Tr. o/o : Se, 19,16. — Calc. : Se, 19,20.

Mobilité de l'hydrogène fixé au carbone de l'hétérocycle. — Nous avons examiné si l'hydrogène du carbone de l'hétérocycle présentait une certaine mobilité, nous avons essayé l'action de l'amidure de sodium, puis du bromure d'éthylmagnésium.

Action de l'amidure de sodium. — Si on opère par mélange direct avec le benzsélénazole, il ne se produit aucune réaction à basse température, si on cherche à chauffer pour amorcer une réaction, le mélange noircit et s'enflamme spontanément.

En essayant l'action de l'amidure sur les solutions de benzsélénazole dans le xylol, le toluène ou le benzène à l'ébullition, on n'a aucune réaction quel que soit le temps de contact.

Action du bromure d'éthylmagnésium. — Le magnésien étant préparé suivant les méthodes classiques, on y fait couler lentement une solution de benzsélénazole dans l'éther anhydre. Le liquide réactionnel se trouble et rougit aussitôt, en même temps, il se produit un dégagement assez lent d'éthane, on facilite la réaction en portant l'éther à l'ébullition, le dégagement d'éthane correspond molécule à molécule au benzsélénazole utilisé et, en même temps, une matière résineuse jaune rouge se sépare de la solution éthérée.

En reprenant par de l'eau glacée on obtient une solution éthérée

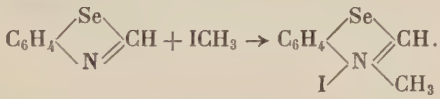
qui donne après évaporation une faible quantité de benzsélénazole, environ 30 o/o de la quantité initiale et des résines visqueuses rougeâtres.

On a essayé de faire réagir l'anhydride carbonique sec sur la solution réactionnelle du benzsélénazole et du bromure d'éthylmagnésium, mais aucune action chimique ne s'est produite. On obtient de même des résultats négatifs par action des halogénures d'alcoyle comme le bromure ou l'iode d'éthyle sur la solution magnésienne.

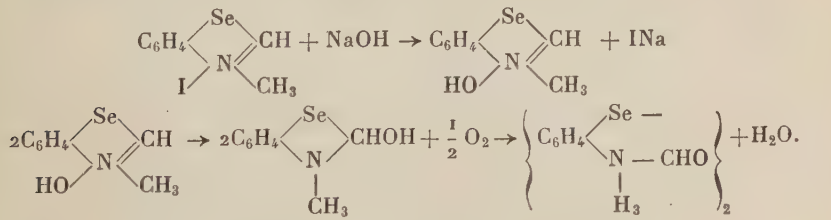
Les essais ont été repris en remplaçant l'éther par du benzène ou du toluène anhydres, les résultats ont été sensiblement les mêmes, à ceci près que la proportion de résines augmente avec la température d'ébullition du solvant.

Conclusion. — L'hydrogène de l'hétérocycle du benzsélénazole présente donc une certaine mobilité puisqu'il agit sur le bromure d'éthylmagnésium, mais cette mobilité est très faible et le magnésien obtenu est à peu près inerte au point de vue réactionnel. Ces conclusions sont encore confirmées par la non-action de l'amidure de sodium et la molécule ne se prête à aucune des synthèses possibles à partir de la mobilité d'atomes d'hydrogène.

Etude des dérivés du benzsélénazole alcoylhalogénés à l'azote. — Clark (1) a montré que l'action de l'iodure de méthyle sur le benzsélénazole produit un dérivé iodométhylé à l'azote.



Ce produit est décomposé par les bases avec formation d'un dérivé quaternaire hydroxylé à l'azote, ce dérivé est instable, et l'hydroxyle migre sur le carbone hétérocyclique voisin; le carbinol formé est très oxydable et le cycle hétérogène se rompt avec formation de diphénylbisélénure ortho ortho'diformyldiméthylamine :



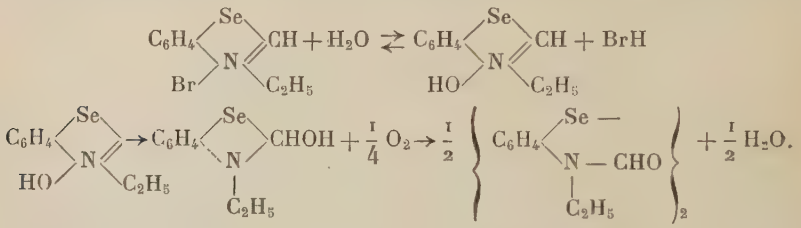
Clark remarque de plus que l'oxydation à l'air en milieu ammoniacal produit une déformylation de la molécule de bisélénure.

(1) Leslie Marshall Clark, *Journ. chem. Soc. London*, 1927, 2805.

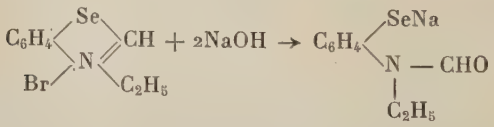
Nous avons repris les expériences de Clark avec un autre dérivé quaternaire : l'éthylbromure de benzsélénazole, qui n'avait pas été préparé jusqu'ici; Clark obtenait le dérivé quaternaire par simple chauffage au bain-marie 3 heures après avoir maintenu 24 heures les produits en réaction à la température ordinaire. Avec le bromure d'éthyle, il faut chauffer en tube scellé 2 à 3 heures avec la quantité théorique de C_2H_5Br; au bout de ce temps, on arrête le chauffage après refroidissement, il reste dans le tube une masse solide brune que l'on reprend par l'alcool à 95° bouillant où elle est très soluble, par addition d'éther, le dérivé éthylbromé précipite, on le redissout dans l'alcool et le reprécipite plusieurs fois pour l'avoir pur, le rendement ne dépasse pas 43 o/o en moyenne, car le dérivé quaternaire obtenu est très soluble dans l'alcool et il en reste un peu en solution, même en présence d'éther, de plus il y a une résinification notable au cours de la réaction.

L'éthylbromure de benzsélénazole se présente sous la forme de petits cristaux blancs très faiblement jaunâtres, insolubles dans les solvants organiques non miscibles à l'eau. Il fond avec décomposition à 66°-67° sa saveur est très fortement amère.

L'éthylbromure de benzsélénazole se dissout facilement dans l'eau à froid, mais la solution se trouble rapidement et il se produit bientôt un précipité d'ortho ortho'diformyldiéthylaminodiphényldiséléniure.



On n'obtient pas de résultats précis par titrage à la soude sur une solution connue d'éthylbromure, à cause de la rapidité de la décomposition du sélénophénol transitoirement formé, ce qui fait que la réaction de décomposition ne se traduit pas par la fixation exacte de deux molécules de soude pour une du dérivé quaternaire comme elle le devrait :



Que l'on soit en milieu alcalin ou non, on arrive finalement au diséléniure, il ne se produit pas de déformylation comme dans le cas du dérivé iodométhylé.

L'ortho ortho, diéthylaminodiformyldiphényldiséléniure est un corps jaune pâle, soluble dans le benzène, l'alcool et tous les solvants organiques ; il cristallise en petites aiguilles fondant à 96°.

Iodobutylate de benzsélénazole. — On a essayé aussi l'action de l'iodure de butyle normal sur le benzsélénazole, la réaction se produit dans les mêmes conditions que celle du bromure d'éthyle, le rendement est de 60 o/o.

Le produit brut obtenu est purifié par cristallisation dans l'alcool et précipitation par l'éther, il se présente en cristaux jaune très pâle fondant à 118°-119° avec décomposition.

Le dérivé est soluble dans l'eau mais moins facilement que le bromoéthylate, la solution obtenue ne donne pas le diséléniure correspondant, par quelque procédé que l'on essaie d'y arriver, on n'a que des résines jaunes incristallisables.

Anal. : Ethylbromure, $C_8H_8NSeI = 291{,}04$: Tr. o/o : Se, 26,85 ; Br, 27,20. — Calc. : Se, 27,13 ; Br, 27,46.

Butyliodure, $C_{12}H_{14}NSeI = 366{,}10$: Tr. o/o : C, 35,80 ; H, 3,83. — Calc. : C, 36,08 ; H, 3,85.

Diformyldiéthylaminodiphényldiséléniure, $C_{18}H_{20}O_2N_2Se_2 = 454{,}27$: Tr. o/o : C, 47,12 ; H, 4,37. — Calc. : C, 47,59 ; H, 4,43.

Action du brome. — Alors que le brome en solution dans un solvant organique donne, comme nous le verrons par la suite, des composés d'addition avec les homologues supérieurs du benzsélénazole, avec ce dernier composé on n'obtient pas de produit défini, en solution chloroformique on a seulement formation d'un corps cristallisé rouge vif qui se décompose par dessiccation en donnant une poudre jaunâtre, cette poudre n'a pas une teneur fixe en brome, et par alcalinisation de sa suspension dans l'eau (où elle est insoluble), il y a libération d'une petite quantité de benzsélénazole libre à côté d'une masse considérable de produits résineux.

Il est probable que dans le cas du benzsélénazole, la molécule est trop peu stable pour que l'action résinifiante du brome ne soit pas prépondérante.

Conclusion de l'étude sur le benzsélénazole. — Ce composé est donc en somme assez peu réactif et sa fragilité relative (par exemple vis-à-vis du brome) fait qu'il ne paraît guère susceptible de servir de point de départ à des synthèses aussi bien par condensation avec d'autres molécules que par addition.

Méthylbenzsélénazole. — Le méthyl-2 benzsélénazole a été préparé pour la première fois par Leslie Marshall Clark (1). Cet auteur

(1) Clark, *Journ. chem. Soc. London*, 1928, 2313.

déclare qu'il n'a pu opérer comme il l'avait fait pour le benzsélénazole (*loc. cit.*) par action de l'acide acétique sur le sel de zinc de l'orthoaminosélénophénol, si la réaction est normale avec l'acide formique (et nous avons vu que, même dans ce cas, il y a des réserves à faire à la méthode de Clark) l'acide acétique, par contre, conduit à une décomposition du sel de zinc avec libération de sélénium et formation d'acétanilide. Clark a utilisé dans ce cas avec succès le chlorure d'acétyle, en milieu benzénique, il ajoute lentement le chlorure d'acide à la suspension benzénique de sel de zinc avec une forte agitation, une huile brune se sépare et se solidifie après un repos de 16 heures. Clark reprend le mélange réactionnel par l'eau ammoniacale, évapore le solvant, et après purification par addition de pétrole léger qui précipite les impuretés, il obtient par distillation le méthyl-2 benzsélénazole, dont il n'indique que le point d'ébullition, 140° sous 51 mm de Hg ; rendement 68 o/o.

On a repris exactement la méthode indiquée par Clark, nous avons constaté que l'huile brune qui se sépare après la réaction du chlorure d'acide sur l'aminosélénophénol est en réalité un mélange de chlorhydrate de méthylbenzsélénazole, formé par les petites quantités d'acide chlorhydrique libre accompagnant toujours un peu le chlorure d'acétyle, ce sel est insoluble dans les solvants non miscibles à l'eau, il précipite en entraînant quelques impuretés résineuses formées au cours de la réaction ce qui lui donne son état huileux, si on ajoute de l'eau il y a hydrolyse immédiate et l'huile disparaît, le benzsélénazole libéré se dissout aussitôt dans le benzène qui surnage.

Les rendements obtenus sont équivalents à ceux qu'indique Clark.

Modification de la méthode de Clark. — Nous avons essayé de produire la cyclisation à l'aide d'acide acétique mélangé à de l'anhydride acétique, les résultats ont été bons, après quelques essais, nous avons retenu comme le plus approprié à la réaction un mélange dans les proportions de 60 g. d'anhydride acétique, 20 g. d'acide acétique cristallisable et 60 g. de sel de zinc, la réaction est régulière quelle que soit la quantité de sel de zinc, si on respecte ces proportions, on ajoute le mélange d'acide et d'anhydride à la totalité du sel de zinc à traiter que l'on a introduit dans un ballon bien sec, on chauffe légèrement pour amorcer la dissolution, celle-ci se continue d'elle-même avec un dégagement de chaleur qui porte le contenu du ballon à une douce ébullition ; on maintient cette ébullition ensuite avec réfrigérant ascendant pendant 1 heure, on laisse refroidir, ajoute la quantité d'eau calculée pour détruire l'anhydride acétique en excès, on fait bouillir à nouveau, quelques instants, puis on laisse refroidir, neutralise par l'ammoniaque, extrait à l'éther, sèche sur CO_3Na_2 anhydre et distille ; température d'ébullition 128°-129° sous 5 mm. de Hg, le rendement est de 78 o/o.

Propriétés physiques du 2-méthylbenzsélénazole. — Clark n'en indique aucune, sauf le point d'ébullition ; en fait le méthylbenzsélénazole se présente sous forme de gros cristaux prismatiques transparents et incolores, il possède une odeur forte mais moins désagréable que celle du benzsélénazole, cette odeur ne rappelle en rien celle du méthylbenzthiazole. Le méthylbenzsélénazole fond à 34° et reste facilement en surfusion. Son indice à 20° est : $\alpha_D = 1{,}6532$.

Propriétés chimiques. — 1. *Action des acides minéraux.* — Le 2-méthylbenzsélénazole se dissout facilement à chaud dans les acides forts avec formation de sels, ceux-ci sont solubles dans l'eau et subissent aussitôt une hydrolyse qui régénère le méthylbenzsélénazole libre.

Le sulfate s'obtient facilement pur, il suffit d'ajouter de l'acétone à une solution de méthylbenzsélénazole dans l'acide sulfurique pour obtenir la précipitation du sulfate sous forme de fins cristaux blancs fondant à 216° avec décomposition. On a pu déterminer le poids de la molécule de sulfate par précipitation en milieu alcoolique à l'aide du chlorure de baryum ($M = C_8H_7NSeSO_4H_2$).

Tr. : M = 292,6. — Calc. pour C_8H_7NSe, SO_4H_2 : 294,17.

2. *Action de l'acide picrique.* — En mélangeant des solutions alcooliques d'acide picrique et de 2-méthylbenzsélénazole contenant des poids égaux de chacun de ces produits, on a un précipité immédiat de picrate, que l'on peut faire facilement cristalliser de l'alcool à 95° en belles aiguilles jaune foncé, fondant à 159°-160° avec décomposition.

Anal. : Méthyl-2 benzsélénazole, $C_8H_7NSe = 169{,}09$: Tr. o/o : C, 48,60 ; H, 3,77 ; Se, 39,85. — Calc. : C, 48,99 ; H, 3,59 ; Se, 40,27.
Picrate, $C_{14}H_{10}O_7N_4Se = 425{,}21$: Tr. o/o : Se, 18,40. — Calc. : 18,57.

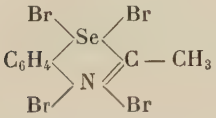
3. *Action du brome.* — Fromm (1) a obtenu par action du brome en solution chloroformique, sur le phényl-2 benzsélénazole, un composé tétrabromé ayant deux Br fixés sur l'atome de sélénium et deux autres sur l'azote.

dont il n'étudie du reste pas les propriétés, il se borne à dire que le brome est facilement libéré.

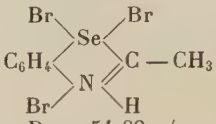
Nous avons repris la réaction sur le méthylbenzsélénazole en solu-

(1) Fromm, *Lieb. Annalen*, 1914, 401, 177.

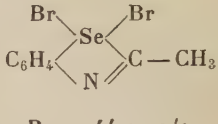
tion chloroformique, l'addition de brome provoque un trouble puis la précipitation d'une poudre cristalline rouge orangé, il y a un échauffement notable, il est bon de refroidir pour éviter une résinification parasite au cours de la réaction. Le brome ainsi fixé est extrêmement mobile et le produit obtenu est très instable, il répand déjà à l'air une odeur très nette de brome, placé sous dessiccateur avec de la soude caustique en paillettes le taux de brome diminue sans arrêt. Nombres théoriques possibles :



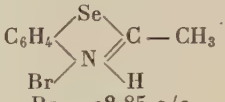
Br = 61,98 o/o



Br = 54,88 o/o



Br = 44,91 o/o



Br = 28,85 o/o

Les atomes d'hydrogène fixés à l'azote proviennent d'une hydrolyse en présence de traces d'humidité.

Analyse. — Le dosage de brome se fait facilement par action du nitrate d'argent, en solution alcoolique qui maintient les corps organiques dissous, on lave sur filtre à l'alcool bouillant, puis à l'eau jusqu'à disparition du nitrate d'argent en excès ; les résultats sont identiques à ceux obtenus par la méthode de Carius.

Dosage du brome après séjour sous dessiccateur garni de soude. — Après 24 heures : 60,90 ; après 3 jours : 48,16 ; après 1 mois : 35,35.

On voit donc que le composé bromé obtenu n'est pas stable ; si on le disperse dans l'eau (dans laquelle il est insoluble) il y a décomposition avec libération de méthylbenzsélénazole. Des essais d'obtention de séléninone par action ménagée d'une base sur le dérivé bromé, suivant les méthodes indiquées par Krafft et Vorster (1) puis Motamédi (2), n'ont donné aucun résultat, il y a purement et simplement libération de méthylbenzsélénazole.

Le brome fixé sur le 2-méthylbenzsélénazole peut aussi réagir très facilement sur des corps capables de s'unir avec lui, par exemple, si on chauffe un peu du dérivé bromé du méthylbenzsélénazole avec de l'acétone il y a aussitôt débromuration et production de bromoacétone, caractéristique par ses propriétés lacrymogènes.

---

(1) Krafft et Vorster, *Ber. der chem. Gesells.*, 1893, 26, 2817.
(2) Motamédi, *Thèse doctorat Université Nancy*, 1936, 47.

Conclusion. — Il résulte de ces réactions que le sélénium engagé dans l'hétérocycle du 2-méthylbenzsélénazole a, de ce fait, ses propriétés altérées dans le sens d'un affaiblissement de sa réactivité normale, chose qui ne se produit pas avec des hétérocycles séléniés comme le séléniure de diphénylène étudié par Motamédi *(loc. cit.)*, cet affaiblissement est donc caractéristique des cycles sélénazoliques.

4. *Recherches sur la mobilité des atomes d'hydrogène.* — On a cherché si un des atomes d'hydrogène du groupe CH_3 ne présenterait pas une certaine mobilité, pour cela on a d'abord essayé l'action de l'amidure de sodium.

L'action de l'amidure de sodium se produit exactement comme dans le cas du benzsélénazole : pas de réaction ou décomposition brutale avec inflammation.

On a alors essayé l'action des magnésiens : si on ajoute la proportion théorique de méthylbenzsélénazole en solution éthérée anhydre à une solution de bromure d'éthylmagnésium il y a aussitôt formation d'un trouble jaunâtre ; en portant l'éther à l'ébullition avec réfrigérant ascendant, on constate un très lent dégagement d'éthane qui atteint le volume théorique après plusieurs heures d'ébullition, en même temps une résine jaune rougeâtre se forme dans le ballon. A l'hydrolyse, on trouve une grande proportion de résines d'où il est très difficile d'extraire quelques cristaux de méthylbenzsélénazole.

Si on remplace l'éther par du toluène ou du xylène anhydre, la proportion de résine augmente encore.

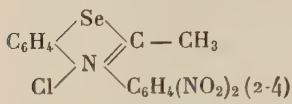
L'action de l'anhydride carbonique ou des iodures et bromure d'alcoyle sur le résidu de réaction du magnésium est nulle.

Nous avons donc encore là un composé présentant une certaine mobilité d'un atome d'hydrogène, mais comme dans le cas du benzsélénazole cette mobilité est trop faible pour se prêter à des synthèses magnésiennes ou par l'intermédiaire d'un dérivé iodé.

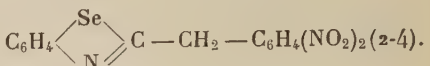
5. *Essais de condensations avec des molécules organiques.* — Nous avons essayé de condenser le méthylbenzsélénazole avec diverses molécules organiques pouvant entrer facilement en réaction, nous étions guidés par le fait que beaucoup de corps méthylés voient leurs groupes méthyles réagir assez facilement pour donner divers dérivés de condensation, c'est en particulier le cas du méthyl-2 benzthiazole et nous avons cherché quelles seraient à ce point de vue les propriétés du méthylbenzsélénazole. Il était du reste à prévoir en raison de nos recherches sur la mobilité de l'hydrogène de ce corps, que sa réactivité serait sans doute assez faible, c'est bien ce qu'il a été constaté.

a) Essais de condensation avec des dérivés halogénés. — Nous avons essayé tout d'abord l'action du dinitrochlorobenzène (2-4-1), on

aurait pu, *a priori*, obtenir soit une action sur le groupe méthyle, soit une action sur l'azote avec formation de dérivé quaternaire :



ou



Que l'on opère au bain-marie, en tube scellé à 110° ou dans les solvants (benzène, toluène, xylène, alcool, acétone), il ne se produit aucune addition, en tube scellé on note seulement une forte résinification.

Avec le chlorure de benzyle, les résultats sont identiques.

Avec le monochloracétate d'éthyle, on n'a encore aucune réaction sinon une forte résinification.

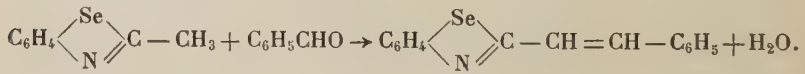
b) Essais de condensation avec les cétones. — On pourrait avoir, *a priori*, une réaction de condensation par le groupe méthyle.

On n'a obtenu en fait aucun résultat, ni par chauffage direct, ni dans les divers solvants organiques à ébullition (avec ou sans addition de chlorure de zinc), on a essayé ainsi : l'acétone, l'acétophénone, le benzophénone, l'anthraquinone, l'isatine, la cyclohexanone, sans aucun résultat.

c) Essais de condensation avec les aldéhydes. — On a essayé de faire réagir le formaldéhyde en faisant arriver sur le méthylbenzsélénazole des vapeurs de formaldéhyde produit par dépolymérisation du trioxyméthylène, mais sans résultat, à chaud ou à froid, il y a seulement tendance à résinification.

Mêmes résultats avec l'aldéhyde éthylique et le paraldéhyde.

Avec le benzaldéhyde et une petite quantité de chlorure de zinc il se produit, si on chauffe à douce ébullition le mélange équimoléculaire des deux corps, une réaction accompagnée d'un dégagement de chaleur notable qui accélère l'ébullition, en même temps que la masse liquide brunit puis finit par se prendre en masse, on arrête le chauffage et reprend par l'alcool à 95°, on obtient par refroidissement des aiguilles jaune orangé que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool ; le produit fond à 123°, sa coloration a conduit à penser à un dérivé possédant une double liaison, on aurait :



C'est ce que confirme l'analyse :

(Benzsélénazolyl-2)-1 phényl-2 éthylène, $C_{15}H_{11}NSe = 284,19$: Tr. o/o : C, 62,74 ; H, 4,13 ; Se, 27,52. — Calc. : C, 63,39 ; H, 3,90 ; Se, 27,78.

Le produit donne un picrate très peu soluble dans l'alcool cristallisant de ce solvant en feuillets nacrés d'un jaune d'or ressemblant, couleur à part, à de l'acide borique. TF : 212°-213°.

Anal. : Picrate, $C_{21}H_{14}O_6N_4Se$: Tr. o/o : Se, 15,16. — Calc. : 15,38.

La réaction de condensation s'opère donc par élimination d'une molécule d'eau entre le méthylbenzsélénazole et le benzaldéhyde, elle se produit très facilement. Le rendement est de 97 o/o.

Condensation avec le paranitrobenzaldéhyde. — Si on chauffe en proportions équimoléculaires le méthylbenzsélénazole et le paranitrobenzaldéhyde à douce ébullition, il se déclenche une vive réaction, en même temps des gouttelettes d'eau se séparent, le résidu est broyé et repris par l'alcool qui dissout le méthylbenzsélénazole et l'aldéhyde n'ayant pas réagi, on dissout ensuite le résidu dans le benzène et on le fait cristalliser de ce solvant. Le rendement est quantitatif.

Le (benzsélénazolyl-2)-1 paranitrophényl-2 éthylène se présente sous forme de petits cristaux jaune soufre, fondant à 228°, presque insolubles dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, le chloroforme, solubles dans le benzène, le toluène, le xylène.

Le picrate peut s'obtenir par action de l'acide picrique, en solution toluénique, lamelles orangé foncé fondant à 214°.

On a essayé encore la condensation avec l'aldéhyde anisique, elle s'effectue dans les mêmes conditions que les précédentes, on obtient, avec un rendement quantitatif, le (benzsélénazolyl-2)-1 paraméthoxyphényl-2 éthylène sous forme de petits cristaux jaune pâle peu solubles dans l'alcool, solubles dans le benzène, fondant à 160°. Le picrate se présente en petits cristaux orangé brillant, presque insolubles dans l'alcool, solubles dans le benzène, fondant à 202°.

Anal. : (Benzsélénazolyl-2)-1 paranitrophényl-2 éthylène, $C_{15}H_{10}O_3N_2Se$ = 329,20 : Tr. o/o : Se, 23,56. — Calc. : Se, 23,98.
Picrate, $C_{21}H_{13}O_9N_5Se$ = 558,31 : Tr. o/o : Se, 13,96. — Calc. : Se, 14,14.
(Benzsélénazolyl-2)-1 paraméthoxyphényl-2 éthylène, $C_{16}H_{13}ONSe$ = 314,22 : Tr. o/o : Se, 24,90. — Calc. : 25,13.
Picrate, $C_{22}H_{16}O_8N_4Se$ = 543,32 : Tr. o/o : Se, 14,37. — Calc. 14,53.

Etude des dérivés halogénés quaternaires du méthyl-2 benzsélénazole. — Comme le benzsélénazole, le méthylbenzsélénazole donne facilement des dérivés quaternaires par chauffage en tube scellé avec les halogénures organiques.

Iodobutylate. — L'iodobutylate s'obtient sans difficulté par chauffage 15 à 16 heures avec un léger excès (5 o/o environ sur la quantité théorique) d'iodure de butyle normal, il y a toujours une petite résinification et le rendement ne dépasse guère 40 o/o.

L'iodobutylate de 2-méthylbenzsélénazole se présente sous forme de beaux cristaux allongés d'un blanc légèrement jaunâtre, à saveur amère, solubles dans l'eau à chaud sans décomposition et aussi dans les solvants miscibles à l'eau. Il fond en se décomposant entre 195° et 197°.

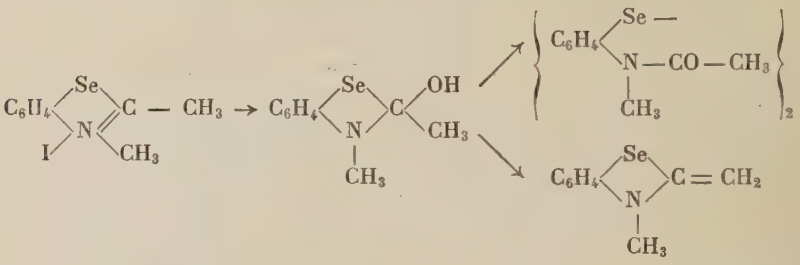
Iodoéthylate. — L'iodoéthylate se prépare comme l'iodobutylate, par action de l'iodure d'éthyle.

Le rendement est de 84 o/o, les solvants sont les mêmes que ceux de l'iodobutylate, cristaux blancs, fondant à 210°-211° avec décomposition.

Anal. : Iodoéthylate, $C_{10}H_{12}NSeI = 352{,}07$: Tr. o/o : C, 33,81 ; H, 3,49; Se, 22,62. — Calc. : C, 34,11 ; H, 3,43 ; Se, 22,42.

Iodobutylate, $C_{12}H_{16}NSeI = 380{,}12$: Tr. o/o : Se, 20,54. — Calc. : Se, 20,77.

Actions des bases minérales. — Clark (1) a étudié l'action des bases sur l'iodométhylate de méthyl-2 benzsélénazole, il constate la formation d'un carbinol très instable qui se transforme en dérivé méthylénique d'une part et en diséléniure par ouverture du cycle d'autre part, comme c'est le cas pour le benzsélénazole.



Les rendements obtenus par Clark étaient mauvais : 1 g. du dérivé quaternaire lui donnait 0,3 g. du produit méthylénique après action de la soude N/20. Sur le liquide restant, le sélénophénol résultant de l'ouverture du cycle était oxydé en diséléniure par action du ferricyanure de potassium.

Nous avons repris les essais sur l'iodoéthylate, ce produit est soluble dans l'eau sans décomposition, si on alcalinise il se produit aussitôt un trouble blanc et un précipité brunâtre qui se coagule bientôt, on n'a pu en tirer que des résines, nous avons alors repris l'action de la soude diluée mais en présence d'éther dans lequel le dérivé quaternaire est insoluble, mais non le dérivé méthylénique qui est ainsi soustrait à l'action résinifiante de la base, la solution éthérée

(1) Leslie Marshall Clark, *Journ. chem. Soc. London,* 1928, 2, 2313.

brune obtenue après agitation est évaporée ensuite à basse température; là encore, nous n'avons pu obtenir de cristaux (à partir de 5 g. de dérivé iodométhylé) mais une résine d'un brun rouge, très visqueuse et soluble dans tous les solvants organiques.

Nous avons alors pensé que le produit étant très labile à l'état libre pourrait cependant être caractérisé à l'état de combinaison pouvant présenter une plus grande stabilité, nous avons cherché à former en particulier son picrate.

Pour cela, la solution éthérée obtenue à partir de 5 g. de l'iodoéthylate est versée directement dans une solution alcoolique chaude concentrée de la quantité théorique d'acide picrique, il se produit aussitôt un abondant précipité cristallin que l'on peut facilement purifier dans l'alcool. Le picrate obtenu forme des aiguilles plates triangulaires d'un jaune brun très foncé, fondant à 147° sans que l'on puisse dire s'il y a ou non décomposition à cause de la couleur foncée du produit.

Anal. : Picrate, $C_{16}H_{14}O_7N_4Se$ = 453,26 : Tr. o/o : Se, 17,25. — Calc. : Se, 17,42.

Si on essaie de régénérer le dérivé méthylénique à partir du picrate, on retrouve des résines incristallisables.

Un essai d'oxydation des eaux alcalines après action de la soude ne nous a donné qu'un précipité jaune résineux.

A partir de l'iodobutylate on a des résultats équivalents, le dérivé méthylénique n'a pu être isolé qu'à l'état de picrate, fines aiguilles brunes fondant à 153°, il a été également impossible de rien récupérer des eaux alcalines.

Anal. : Picrate, $C_{18}H_{18}O_7N_4Se$ = 481,31 : Tr. o/o : Se, 16,20. — Calc. : Se, 16,40.

En résumé, les dérivés méthyléniques se forment bien, mais leur labilité est très grande et ils ne sont pratiquement pas isolables à l'état libre, bien que leurs picrates soient tout à fait stables dans les conditions ordinaires.

Essais de condensation avec l'iodoéthylate de méthyl-2 benzsélénazole. — Le méthylbenzsélénazole sous forme d'iodoéthylate se prête à quelques condensations comme la préparation des cyanines, ce qu'a montré Leslie Marshall Clark *(loc. cit.)*, ces préparations étant tout à fait classiques, nous avons cherché à obtenir quelques dérivés plus nouveaux.

1° *Action sur le benzaldéhyde.* — Si on chauffe au bain-marie, en proportions équimoléculaires, de l'iodoéthylate de 2-méthylbenzsélénazole et du benzaldéhyde en ajoutant 30 o/o de benzaldéhyde en

excès, il se produit bientôt une réaction avec brunissement intense du liquide et une masse cristalline se sépare bientôt, on reprend par l'alcool où les produits point de départ ainsi que les résines se dissolvent facilement alors que le composé formé y est presque insoluble.

On obtient des petits cristaux brillants, rouge vif, à reflets bleus, fondant à 227° avec décomposition.

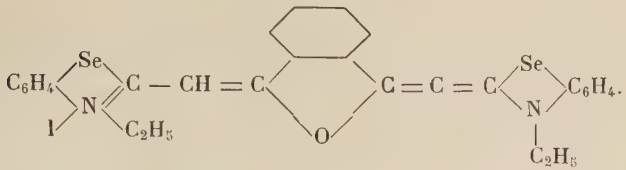
Nous avons pensé que le produit obtenu n'était autre que le dérivé iodoéthylé du (benzsélénazolyl-2)-1 phényl-2 éthylène préparé précédemment, effectivement on obtient très facilement à partir de ce dernier produit un dérivé iodoéthylé identique à celui que nous venons de décrire. Il suffit de chauffer 8 heures en tube scellé le dérivé éthylénique avec la proportion théorique d'iodure d'éthyle, le rendement est sensiblement quantitatif, à partir de l'iodoéthylate et du benzaldéhyde il est de 35 o/o car le dérivé iodoéthylé se résinifie toujours un peu.

2° *Condensation avec l'anhydride phtalique.* — Si on chauffe 6 g. d'anhydride phtalique avec 10 g. d'iodoéthylate de méthyl-2 benzsélénazole dans la pyridine à ébullition, avec réfrigérant ascendant, pendant 4 heures, on voit se développer une intense coloration bleu violacé, on cesse le chauffage, verse la solution pyridinique dans un excès d'eau acidulée par l'acide chlorhydrique qui dissout la pyridine, on obtient ainsi un résidu bleu foncé insoluble, que l'on reprend par l'alcool, après de nombreuses recristallisations dans l'alcool et évaporation lente on obtient avec un rendement ne dépassant pas 2 à 3 o/o un produit bien caractérisé cristallisant en petits cristaux d'un vert brillant métallique, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool; avec une coloration rappelant exactement celle d'une solution aqueuse de permanganate, soluble dans l'acide sulfurique, la solution est jaune orangé vif. Le produit, se résinifie à 198°.

Le composé obtenu contient de l'iode, car en chauffant sa solution dans l'acide sulfurique concentré, il y a finalement décomposition et dégagement d'acide iodhydrique et même de vapeurs violettes caractéristiques d'iode, ceci est du reste également vrai pour tous les dérivés quaternaires iodés de la série du benzsélénazole.

Anal. : Tr. o/o : C, 48,12; H, 3,54; Se, 22,70.

L'examen théorique des composés pouvant se former par condensation du groupe méthyl sur les CO de l'anhydride phtalique, montre que ces proportions correspondent, aux erreurs expérimentales près, à un dérivé de double condensation avec départ accessoire d'une molécule d'acide iodhydrique, départ favorisé sans doute par le milieu pyridinique où la réaction s'opère.



Calc. : $C_{28}H_{23}ON_2SeI$, 688,31 ; C, 48,85; H, 3,56; Se, 22,94.

L'abondance des doubles liaisons et la structure allénique du dérivé expliquent sa coloration et aussi sa résinification facile; *a priori*, il pourrait se former au cours de la réaction de l'iodoéthylate sur l'anhydride phtalique des dérivés moins condensés, mais en fait nous n'avons pu les isoler, soit parce qu'ils se forment en trop petites quantités soit parce qu'ils sont instables et donnent des résines au cours des cristallisations.

Conclusion de l'étude sur le méthyl-2 benzsélénazole. — Ce corps présente un groupe méthyl actif, mais comme nous l'avons vu, cette activité est assez faible et beaucoup moindre que celle du méthyl-2 benzthiazole. Il semble, si on compare ces résultats à ceux obtenus avec le benzsélénazole, que l'atome de sélénium introduit affaiblisse la réactivité de tous les autres atomes ou groupements en relation avec l'hérérocycle, et du reste le sélénium lui-même subit cet affaiblissement comme nous l'avons vu par la réaction du brome.

Synthèse et étude de l'éthyl-2 benzsélénazole

On a exécuté cette synthèse par la méthode aux chlorures d'acides à partir de chlorure de propionyle et de sel de zinc d'*o*.aminosélénophénol.

On a fait réagir 24 g. de chlorure, dissous dans 30 g. de chloroforme anhydre, sur un mélange, refroidi par de la glace, de 50 g. de sel de zinc, 20 g. de pyridine et 100 g. de chloroforme anhydre, on verse progressivement la solution chloroformique du chlorure d'acide, il se produit une vive réaction qui causerait une assez forte résinification si on ne refroidissait pas énergiquement le mélange, lorsque tout le chlorure d'acide a été versé, on continue à agiter encore quelques instants le liquide réactionnel puis on le réchauffe et le porte 2 à 3 minutes à l'ébullition pour parfaire la combinaison ; on verse ensuite dans un décanteur, lave par l'acide chlorhydrique dilué, puis à l'eau, la pyridine et les impuretés solubles sont ainsi éliminées, la solution chloroformique brune restante est décantée, filtrée, séchée sur carbonate de soude anhydre, filtrée à nouveau. On distille ensuite le chloroforme au bain-marie puis le résidu sous vide, le produit

passe à 151° sous 15 mm. de mercure, les propriétés physiques et chimiques que nous lui avons trouvées montrent que l'on a effectivement de l'éthylbenzsélénazole.

Propriétés physiques. — L'éthyl-2 benzsélénazole se présente sous forme d'un liquide jaune pâle que des rectifications répétées suivies de traitements au noir animal et d'entraînement à la vapeur d'eau n'ont pu décolorer ; il possède une odeur forte, mais plus agréable que celle du 2-méthylbenzsélénazole, elle est plus fruitée comme par exemple celle de la diéthylaniline diffère de celle de la monométylaniline. L'éthyl-2 benzsélénazole est soluble dans tous les solvants usuels. Son indice à 20° est de $\alpha_D = 1{,}6329$.

Propriétés chimiques. — L'éthyl-2 benzsélénazole est soluble dans les acides forts concentrés, les solutions diluées libèrent la base sous forme de gouttelettes huileuses.

Le sulfate est facilement cristallisé par addition d'acétone à une solution concentrée d'éthylbenzsélénazole dans l'acide sulfurique à 60 o/o (on peut d'ailleurs utiliser un acide plus concentré sans inconvénient), en refroidissant et agitant le sulfate précipite cristallisé sous forme de paillettes nacrées très petites de couleur blanche, on le lave à l'acétone et à l'éther, puis sèche sous vide. Le sulfate obtenu fond à 164°, il est décomposé par l'eau avec libération de l'acide et régénération de la base, cette facile décomposition permet le dosage direct par le sulfate de baryum, en milieu alcoolique pour maintenir le benzsélénazole éthylé en solution.

Anal. : Ethyl-2 benzsélénazole, $C_9H_9NSe = 210{,}12$: Tr. o/o : C, 50,93 ; H, 4,57 ; Se, 37,20. — Calc. : C, 51,44 ; H, 4,31 : Se, 37,58.
Sulfate, C_9H_9NSe, SO_4H_2 : Tr. : M, 305,20. — Calc. : M, 308,20.

Picrate. — Le pricrate se forme très facilement en solution alcoolique, il cristallise en larges cristaux jaune foncé, fondant à 159°-160°.

Anal. : Picrate, $C_{15}H_{12}O_7N_4Se = 439{,}23$: Tr. o/o : Se, 17,81. — Calc. : Se, 17,90.

Hydrogène mobile. — Les recherches ont été négatives, l'éthyl-2 benzsélénazole ne possède aucune réactivité à cet égard. Il ne réagit ni sur l'amidure de sodium, ni sur les organomagnésiens, ni sur le benzaldéhyde ou ses homologues, comme le 2-méthylbenzsélénazole.

Action du brome. — Le brome agit en solution chloroformique pour donner finalement une huile rouge visqueuse, incristallisable, il y a une altération profonde dans ce cas ; en effet, on constate un net dégagement d'acide bromhydrique, il y a sans doute attaque de la chaîne éthylique et formation de dérivés de substitution instables, en tous cas on n'obtient pas ici de produit défini.

Formation de dérivés d'addition à l'azote. — L'éthyl-2 benzsélénazole réagit en tube scellé sur les halogénures d'alcoyles pour donner des dérivés quaternaires du type classique.

L'iodure d'éthyl réagit normalement en 12 heures à 105°, on opère en proportions équimoléculaires : 20 g. d'éthylbenzsélénazole donnent 22 g. de dérivé iodoéthylé soit un rendement de 63 o/o.

Le produit est soluble dans l'eau chaude avec une légère résinification, dans l'alcool et l'alcool méthylique ; insoluble dans les solvants non miscibles à l'eau.

Il forme des cristaux blancs, résinifiés à 213° et entièrement liquéfiés à 227°.

Avec l'iodure de butyle normal on obtient au bout de 24 heures en tube scellé à 105°, un produit assez résineux. Mais si on fait réagir moins longtemps, une partie du produit ne se combine pas et le rendement est encore moins bon. Dans les conditions précisées le rendement est de 32 o/o en moyenne.

L'iodobutylate forme des cristaux blancs possédant les mêmes propriétés de solubilité que l'iodoéthylate, le produit fond avec décomposition à 197°-198°.

Anal. : Iodoéthylate, $C_{11}H_{14}NSeI = 366{,}10$: Tr. o/o : Se, 21,34. — Calc. : Se, 21,57.

Iodobutylate, $C_{13}H_{18}NSeI = 394{,}15$: Tr. o/o : Se, 19,79. — Calc. : Se, 19,98.

Essai d'obtention de dérivés méthyléniques. — L'action des bases minérales se manifeste par la production de produits résineux sur les dérivés quaternaires de l'éthyl-2 benzsélénazol, comme dans le cas du méthyl-2. On a pu isoler les picrates méthyléniques comme avec le dérivé méthylé. Le picrate du composé éthylé à l'azote fond à 129°-130° avec décomposition, celui de l'homologue butylé à 147°-148° avec décomposition également ; ils se présentent sous forme d'aiguilles brunes.

Conclusions. — L'éthylbenzsélénazole se présente donc comme un produit moins réactif que son homologue inférieur, on voit de plus que dans la série du benzsélénazole les points de fusion ne varient pas régulièrement d'un homologue à l'homologue supérieur, ce qui est du reste aussi le cas pour de nombreux corps, par exemple le benzène et le toluène.

Synthèse du propyl-2 benzsélénazole

Cette synthèse a été réalisée à partir du chlorure de l'acide butyrique normal et de sel de zinc de l'orthoaminosélénophénol.

Le chlorure de butyrile réagit facilement sur le sel de zinc de

l'orthoaminosélénophénol en milieu chloroformique, avec addition de pyridine, dans les conditions indiquées pour la préparation de l'éthyl-2 benzsélénazole. Le chlorure d'acide, en solution chloroformique, doit être ajouté très lentement avec énergique brassage et en refroidissant fortement car il y a résinification facile.

Le chloroforme peut être chassé aisément par distillation, mais le résidu restant est indistillable sans décomposition même sous 5 mm. de mercure. On a donc du opérer la séparation par voie chimique, pour cela on a pensé à former le picrate de la base, il suffit de reprendre directement le résidu obtenu par élimination du chloroforme à aussi basse température que possible, par une solution bouillante d'acide picrique dans l'alcool à 95°. Nous avons opéré avec 20-30 o/o d'acide picrique en excès pour être sûr autant que possible de la totalité de la réaction.

Par refroidissement, il se forme un très abondant dépôt de cristaux jaunes que l'on sépare facilement des eaux-mères résineuses et recristallise encore une fois dans l'alcool, nous n'avions pas en vue la préparation de picrate pur, mais seulement l'élimination de la majeure partie des résines, aussi, on a décomposé le picrate de deuxième cristallisation par un excès de soude, puis effectué l'entraînement du produit libéré à la vapeur d'eau. Le rendement ne dépasse pas 30 o/o.

On obtient ainsi un liquide huileux soluble dans tous les solvants organiques, d'odeur particulière très analogue à celle de l'éthylbenzsélénazole, coloré en jaune clair, on n'a pu lui faire perdre sa coloration ni par des entraînements répétés à la vapeur d'eau, ni par passage sur noir animal.

Le propyl-2 benzsélénazole n'a pu être distillé sans décomposition mais il est facilement entraînable à la vapeur d'eau. Son indice à 20° est de $\alpha_D = 1{,}6070$.

Anal. : Propyl-2 benzsélénazole, $C_{10}H_{11}NSe = 224{,}14$: Tr. o/o : C, 53,03 ; H, 5,19 ; Se, 34,85. — Calc. : C, 53,58 ; H, 4,94, Se, 35,22.

Propriétés chimiques. — *Action des acides.* — Le propyl-2 benzsélénazole est soluble dans les acides forts, mais on n'a pu isoler de sels cristallisés, les solutions redonnent la base avec une extrême facilité par dissolution aqueuse.

Picrate. — On a cherché à isoler à l'état pur le picrate dont nous avions constaté la formation pour isoler le produit sélénié ; il se forme effectivement un composé d'addition avec l'acide picrique, mais les tentatives faites pour l'isoler sont restées vaines, au fur et à mesure des cristallisations, il y a perte en sélénium, nous en avons conclu que le picrate est très labile, la molécule d'acide picrique étant fixée d'une façon très lâche à celle du propylbenzsélénazole. On n'arrive

d'ailleurs pas à un produit défini si on poursuit les cristallisations, mais à une baisse graduelle du taux de sélénium qui indique une dissociation croissante du produit.

Ce fait explique sans doute partiellement la faiblesse du rendement de la préparation du propyl-2 benzsélénazole, une partie de la base doit rester libre dans les eaux-mères.

Action du brome. — Il y a résinification avec dégagement d'acide bromhydrique, là encore la chaîne doit être attaquée, et les dérivés bromés qui se forment doivent ensuite se résinifier spontanément.

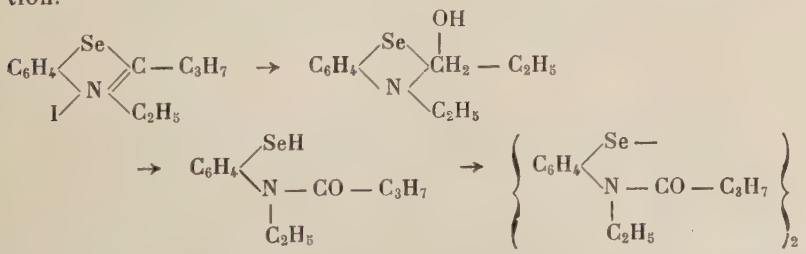
Formation de dérivés quaternaires à l'azote. — On a une réaction normale par action de l'iodure d'éthyle en tube scellé, la réaction s'amorce même lentement à froid, et au bout d'une journée, on constate la formation de quelques aiguilles du dérivé iodoéthylé au sein du mélange, pour achever la combinaison on chauffe 8 heures à 105°, on obtient un produit solide que l'on débarrasse des impuretés résineuses par cristallisations dans l'alcool aqueux.

L'iodoéthylate de 2-propylbenzsélénazole forme de larges aiguilles blanches solubles dans l'eau à chaud avec légère résinification, solubles aussi dans tous les solvants miscibles à l'eau.

Chauffé, il se décompose au-dessus de 200°.

Un essai de formation de dérivés méthyléniques par action de la soude diluée sur l'iodoéthylate en présence d'éther n'a donné aucun résultat positif, il y a formation uniquement de corps résineux ne donnant aucun picrate et incristallisables.

La solution alcaline abandonnée à l'air n'a donné aucun disséléniure récupérable mais seulement dépôt d'une très petite quantité de résines jaunes accompagnées d'une infime proportion de petits cristaux qui n'ont pu être séparés et qui sont, sans doute, le disséléniure correspondant à l'ouverture du cycle hétérogène par oxydation.



Que l'on opère sur plus ou moins de dérivé iodoéthylé (de 1 à 5 g.) on n'a pu obtenir que des traces de ce composé cristallin et surtout des résines.

Conclusions. — Comme l'on pouvait s'y attendre, on voit que l'augmentation de la chaîne liée au carbone de l'hétérocycle cause

un net affaiblissement des propriétés du composé, ce sont les propriétés basiques qui sont les premières affaiblies (formation de sel cristallisé impossible) alors que l'atome d'azote conserve encore toute sa réactivité vis-à-vis des halogénures d'alcoyle et que cette réactivité paraît même un peu renforcée puisqu'il y a un début de réaction à froid.

De plus, nous voyons que les premiers termes mis à part, les composés arylsubstitués à molécules moyennes du benzsélénazole sont tous liquides et indistillables sans décomposition.

Heptadécylbenzsélénazole

Ce composé a été préparé par action du chlorure de l'acide stéarique sur le sel de zinc de l'orthoaminosélénophénol.

Le chlorure de l'acide stéarique a été obtenu par action du chlorure de thionyle sur l'acide, au bain-marie, l'excès de l'agent chlorurant est éliminé sous vide au bain-marie, le chlorure d'acide restant est utilisable tel quel pour la réaction ultérieure : il se combine avec le sel de zinc de l'aminosélénophénol dans les mêmes conditions que les chlorures d'acides acétique ou butyrique.

Par exemple, on met en suspension 25 g. de sel de zinc finement pulvérisé dans une quantité de chloroforme suffisante pour avoir une bouillie claire, on ajoute encore 10 g. de pyridine anhydre et on refroidit par de la glace, l'opération peut se faire dans un petit ballon à large col, ou plus simplement dans un bécher ; on agite alors énergiquement et introduit progressivement 39 g. du chlorure de l'acide stéarique dissous dans une vingtaine de centimètres cubes de chloroforme.

La réaction dégage assez peu de chaleur dans ce cas, on voit rapidement le sel de zinc entrer en solution et la liquenr devient limpide avec une forte coloration brune, il est bon de chauffer quelques instants à l'ébullition pour faire disparaître les dernières fractions de sel de zinc.

La solution ainsi obtenue est additionnée de noir animal puis filtrée, on agite ensuite avec de l'eau acidulée pour éliminer la pyridine, lave encore à l'eau pour enlever toute acidité, puis décante le chloroforme et on l'abandonne dans un mélange de glace-sel. Au bout de quelques heures un abondant dépôt cristallin s'est séparé, on le filtre ce qui élimine une bonne partie des impuretés solubles qui accompagnent le produit de la réaction.

Le produit jaune obtenu est alors redissous dans la quantité minimum de tétrachlorure de carbone à l'ébullition et additionné de noir animal, on filtre la solution chaude et cristallise par refroidissement. Après deux autres cristallisations dans le tétrachlorure et une der-

nière dans l'acide acétique cristallisable, on a un produit jaune clair, que de nouvelles cristallisations n'ont pu décolorer, en petits cristaux peu nets et formant une masse friable, insolubles dans l'eau, solubles à chaud, dans tous les solvants organiques, peu solubles à froid. Température de fusion : 96°-97°.

Analyse. — Elle est assez délicate à cause de la teneur élevée en carbone et la combustion doit être opérée lentement. Le dosage du sélénium s'opère avantageusement avec addition de quelques cristaux de permanganate de potassium dans le matras :

Heptadécylbenzsélénazole, $C_{24}H_{39}NSe$ = 420,51 : Tr. o/o : C, 67,18 ; H, 9,45 ; Se, 18,60. — Calc. : C, 68,54 ; H, 9,34 ; Se, 18,79.

Propriétés chimiques de l'heptadécylbenzsélénazole. — Le produit ne présente aucune des propriétés chimiques des homologues à courtes chaînes. Il ne donne ni picrate, ni sel avec les acides forts, ni dérivé quaternaire avec les halogénures d'alcoyles. L'action du brome détruit la molécule avec résinification et dégagement assez net d'acide bromhydrique.

Conclusions

Comme on pouvait le prévoir, on voit donc que l'allongement de la chaîne aliphatique cause un effacement complet des propriétés spéciales de l'hétérocycle. Déjà nous avions vu s'estomper les propriétés additives vis-à-vis de l'acide picrique dans le cas du propyl-2 benzsélénazole, il n'était donc pas surprenant de constater la totale inertie d'un composé à 16 atomes de carbone à cet égard. Mais, nous voyons de plus, que dans ce cas, toutes les autres possibilités réactionnelles qui restaient nettes pour le propylbenzsélénazole, sont ici complètement absentes, et c'est le caractère paraffinique qui l'emporte au point de vue des propriétés de l'heptadécylbenzsélénazole.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DE DÉRIVÉS DU BENZSÉLÉNAZOLE SUBSTITUÉS PAR DES GROUPES AROMATIQUES OU HYDROAROMATIQUES

Phénylbenzsélénazole. — Ce composé a été préparé pour la première fois par Bauer [1] par action du chlorure de benzoyle sur le sel de zinc de l'orthoaminosélénophénol. Il réalisait la réaction en mélangeant 2 g. du sel de zinc avec 1,4 g. de chlorure de benzoyle,

[1] Bauer, *Ber. der chem. Gesells.*, 48, 92.

le sel de zinc étant en suspension dans 10 cm^3 d'acétate d'éthyle ; il obtenait, dit-il, la dissolution complète de sel de zinc par chauffage léger et au refroidissement le 2-phénylbenzsélénazole cristallisait en aiguilles.

Nous avons repris cette expérience avec le même mode opératoire ; aussitôt après addition du chlorure de benzoyle on ne constate pas de dissolution du sel de zinc mais bien sa transformation en une masse résineuse et visqueuse qui se sépare totalement du solvant. Que l'on opère à froid ou à chaud, la réaction est la même, elle est seulement plus rapide à chaud. De même l'action du solvant (acétate d'éthyle, benzène, toluène, xylène, chloroforme, tétrachlorure de carbone, sulfure de carbone) est nulle, on a toujours formation d'une masse visqueuse qui se sépare.

Les indications données par Bauer sont donc insuffisantes ; de plus, au refroidissement — même énergique par un mélange glace-sel — il n'y a aucune cristallisation ; du reste Bauer n'a pas indiqué de rendement pour sa préparation.

Il convenait donc de reprendre la méthode à la base même, et avant tout, nous avons cherché à comprendre ce qui peut se passer exactement au cours de l'action du chlorure d'acide.

Le chlorure d'acide contient toujours comme impuretés des traces d'acide chlorhydrique, nous avons pensé que, peut-être, cet acide pouvait réagir sur le sel de l'aminosélénophénol pour libérer l'aminosélénophénol et, comme ce dernier est tout à fait instable, cela pourrait rendre compte de la résinification observée. Effectivement si on ajoute une goutte d'acide minéral à la suspension du sel de zinc, dans un des solvants énumérés ci-dessus, on constate une résinification d'allure identique à celle observée avec le chlorure de benzoyle.

Cependant il n'y a pas une quantité suffisante d'acide chlorhydrique libre dans un chlorure de benzoyle fraîchement rectifié pour rendre compte *a priori* de toute la résinification, il doit donc y avoir encore une ou plusieurs causes supplémentaires. Une d'entre elles peut être la libération de chlorure de zinc, ce dernier produit n'étant pas soluble dans les solvants utilisés doit avoir tendance à se séparer, de plus, s'il se forme du phénylbenzsélénazole, ce dernier étant basique pourra former un sel avec l'acide chlorhydrique éventuellement présent et, d'après ce que nous avons constaté pour les dérivés du benzsélénazole étudiés précédemment, ce sel ne sera vraisemblablement pas soluble dans les solvants non miscibles à l'eau, ce qui est le cas pour les conditions envisagées, et aura tendance à se séparer.

S'il en est ainsi, on pouvait prouver la valeur des hypothèses faites tout simplement en ajoutant de l'eau au milieu réactionnel, les sels organiques se trouvant hydrolysés et les sels minéraux dissous, il ne devait plus rester de résine insoluble dans le solvant, c'est ce que l'on observe en effet, la résine passe intégralement en solution, on sépare

la couche aqueuse de la solution brune obtenue, on évapore le solvant à siccité, après avoir éliminé l'humidité sur du carbonate de soude. Puis, passe au noir animal et évapore le solvant, on reprend le résidu par l'alcool où le phénylbenzsélénazole cristallise en aiguilles très longues et brillantes, le rendement n'est que de 30 à 40 o/o.

Nous avons cherché à améliorer la méthode, on peut le faire en opérant la réaction du chlorure d'acide en milieu pyridinique qui élimine toute acidité parasite.

Par exemple, on met 20 g. de sel de zinc de l'orthoaminosélénophénol finement pulvérisé, en suspension dans 20 g. de pyridine anhydre dans un petit ballon, on ajoute assez rapidement 11 g. de chlorure de benzoyle dissous dans une vingtaine de centimètres cubes de chloroforme, on agite en même temps le ballon pour homogénéiser le mélange, il y a un notable dégagement de chaleur et le liquide devient limpide avec une forte coloration brune, on fait bouillir de 3 à 5 minutes, avec réfrigérant ascendant, puis on verse le contenu du ballon dans un excès d'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique, on agite énergiquement, laisse reposer une nuit pour dissoudre la pyridine, puis dissout dans l'alcool le dépôt brun formé. Le phénylbenzsélénazole cristallise par refroidissement, on en obtient 7 g., le rendement est donc de 60 o/o.

Etant donné que Bauer a obtenu une température de fusion correcte pour le phénylbenzsélénazole, il est certain qu'il a bien obtenu ce composé, comme son expérience n'est cependant pas reproductible, nous avons pensé qu'il devait y avoir une cause étrangère, dont Bauer n'a pas remarqué l'importance, qui a assuré la réussite au moins partielle de ses expériences. *A priori*, cette cause ne réside pas dans le sel de zinc du sélénophénol utilisé, ce corps étant bien défini et facile à purifier, le chlorure de benzoyle, nous l'avons vu, causerait tout au plus des difficultés s'il contient trop d'acide chlorhydrique. Reste le solvant. Bauer a utilisé l'acétate d'éthyle dont les impuretés sont l'alcool éthylique et l'acide acétique, l'alcool ajouté au milieu réactionnel abaisse les rendements, en fixant du chlorure de benzoyle pour donner du benzoate d'éthyle et libérer de l'acide chlorhydrique; on ne voit pas bien, *a priori*, ce que peut faire l'acide acétique, nous avons donc essayé d'opérer la réaction du chlorure de benzoyle sur le sélénophénol aminé en suspension dans l'acide acétique cristallisable; les résultats sont tout à fait positifs et comparables à ceux obtenus en milieu pyridinique ce qui nous donne une nouvelle méthode de préparation et il n'est pas impossible qu'il y ait eu de l'acide acétique libre dans l'acétate d'éthyle utilisé par Bauer ce qui expliquerait le succès de ses réactions.

Autres préparations. — Signalons en passant que d'autres auteurs ont obtenu le phénylbenzsélénazole par une autre méthode plus empi-

rique : Fromm (1) opère par fusion de la benzoylaniline avec le sélénium : rendement 20 o/o.

Bogert (2) a repris la méthode avec des produits bien purifiés avec des résultats à peu près équivalents à ceux de Fromm, aucun de ces auteurs n'envisage par quel mécanisme se produit la réaction.

Propriétés physiques. — Le phényl-2 benzsélénazole cristallise en longues aiguilles brillantes, d'un blanc jaunâtre d'après les auteurs cités, les échantillons obtenus par nous sont d'un blanc pur. Température de fusion : 116°-117°.

Le phénylbenzsélénazole n'a pas d'odeur appréciable à froid, mais chauffé il dégage une agréable odeur de rose. Il est soluble dans les solvants organiques, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides forts à chaud.

Anal. : Phényl-2 benzsélénazole, $C_{13}H_9NSe = 258,16$: Tr. o/o : C, 59,85; H, 3,67; Se, 30,28. — Calc. : C, 60,47 ; H, 3,51 ; Se, 30,59.

Propriétés chimiques. — *Picrate.* — Le phénylbenzsélénazole donne facilement un picrate par mélange de solutions alcooliques concentrées de la base et de l'acide picrique en proportions théoriques, le picrate cristallisé par refroidissement en cristaux lamellaires jaunes, fondant à 134°-135°.

Action des acides minéraux. — Le phénylbenzsélénazole se dissout assez facilement à chaud dans l'acide chlorhydrique et sulfurique moyennement concentré.

Avec l'acide sulfurique, la solution bouillante laisse déposer le sulfate, sous forme de petites aiguilles blanches par refroidissement. Dans les mêmes conditions, on a, avec l'acide chlorhydrique, un chlorhydrate en aiguilles d'un blanc jaunâtre.

Les sels sont très hydrolysés, et en présence d'eau sont décomposés avec libération du phénylbenzsélénazole et de l'acide, ils sont solubles dans l'alcool, insolubles dans les solvants non miscibles à l'eau en toutes proportions et dans l'acétone, on les purifie facilement de ce fait des traces d'acide libre qu'ils peuvent contenir, le sulfate fond à 222°, le chlorure se décompose peu nettement vers 175°.

Anal. : Picrate, $C_{19}H_{12}N_4O_7Se = 487,27$: Tr. o/o : Se, 16,04. — Calc. : 16,20.
Sulfate. Masse moléculaire déterminée (SO_4Ba) : M = 536,0. — Calc. : 536,0.
Chlorhydrate. Masse moléculaire déterminée (AgCl) : M = 297,3. — Calc. : 294,6.

Action du brome. — Cette action a été étudiée sommairement par

(1) Fromm, *Lieb. Annalen*, 1913, 401, 178.
(2) Bogert, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1922, 44, 2355.

Krafft et Vorster (1) qui concluent à la fixation de 4 atomes de brome sur les atomes de sélénium et d'azote.

Cette expérience a été reprise par nous, en milieu chloroformique à froid, on obtient par addition d'une solution de brome à une solution de phénylbenzsélénazole un abondant précipité rouge cristallin, le précipité est essoré et séché sous vide. On peut doser le brome par action directe du nitrate d'argent en milieu alcoolique comme l'expérience l'a prouvé, théoriquement le dérivé tétrabromé devrait contenir 55,32 o/o de brome. Après 12 heures de dessiccation on a trouvé : Br, 54,0 et 54,2 o/o pour deux essais sur le même échantillon.

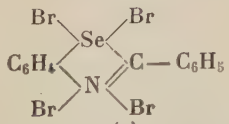
On a dosé à nouveau après 48 heures et trouvé : Br, 53,5 et 53,7 o/o.

Il y a donc perte de brome comme cela se produit avec le 2-méthylbenzsélénazole, en effet, nous avons facilement vérifié que le produit bromé donne une émission très nette de fumées blanches au contact de vapeurs ammoniacales, et il dégage du reste une odeur très perceptible de brome. De plus, si on essaie de le dissoudre dans l'alcool, la dissolution obtenue laisse déposer un refroidissement des cristaux de phénylbenzsélénazole libre.

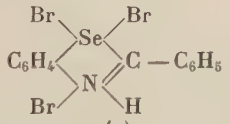
Comme les faits exposés ci-dessus tendaient à le faire supposer, l'action de la soude diluée et à froid ne donne pas lieu à la formation de séléninone mais uniquement à la libération du phénylbenzsélénazole, l'action du brome se borne à éliminer totalement les impuretés et on a ainsi le 2-phénylbenzsélénazole d'une parfaite blancheur en longues aiguilles brillantes.

Signalons enfin que le brome abandonné donne lieu à des phénomènes de bromuration avec une grande facilité : par exemple, si on essaie de dissoudre le dérivé bromé dans l'acétone, il y a dégagement immédiat de bromacétone avec un notable échauffement.

On a voulu examiner si le taux de brome tendrait vers une limite définie, on a laissé à cet effet le produit bromé sous un dessiccateur garni de soude caustique, on pourrait théoriquement arriver aux produits suivants :

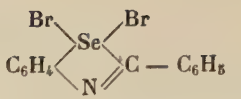


(1)

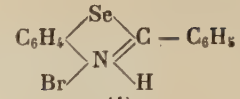


(2)

(1) Krafft et Vorster, *Ber. der chem. Gesells.*, 1893, 26, 2817.



(3)



(4)

Les atomes d'hydrogène fixés à l'azote provenant d'une hydrolyse en présence de trace d'humidité, par exemple suivant le schéma :

$$ArBr + H_2O \rightarrow ArH + BrOH.$$

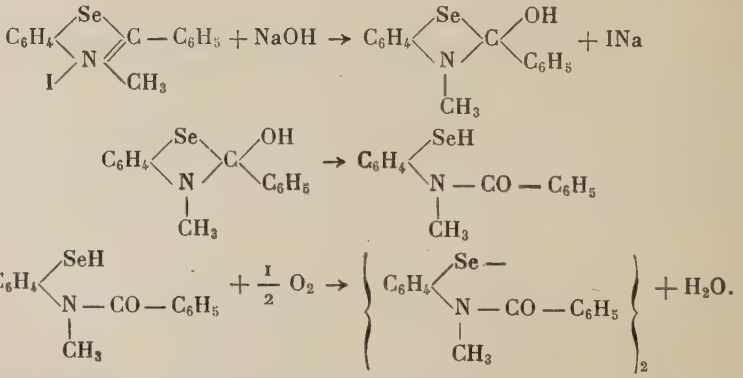
Taux de Br calculés o/o : (1), 55,32 ; (2), 48,06 ; (3), 38,23 ; (4), 23,57.

Après 15 jours sous dessiccateur à soude caustique on avait Br = 43,12 o/o. Après 1 mois Br = 36,85 o/o.

Corrélativement la teinte orangée du produit s'éclaircit graduellement, on voit qu'il ne paraît pas y avoir le dérivé bromé stable au sélénium, la limite vers laquelle on tendrait, en présence d'une trace d'humidité, serait vraisemblablement le bromhydrate du phénylbenzsélénazole.

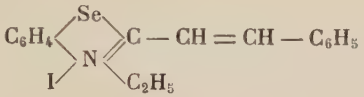
Formations de dérivés quaternaires a l'azote. — Clark (1) a préparé l'iodoéthylate de 2-phénylbenzsélénazole par la méthode classique de chauffage en tube scellé. On élimine le phénylbenzsélénazole non attaqué par une extraction à l'éther, où le dérivé quaternaire est insoluble, une cristallisation dans l'alcool fournit le dérivé iodométhylé en aiguilles jaune soufre fondant à 211°-212° avec décomposition.

Clark a montré que ce dérivé, traité par les bases, donne naissance au diorthobenzoylméthylaminodiphényldiséléniure suivant la réaction normale de ce type de composés avec formation d'un carbinol instable puis ouverture de l'hétérocycle et oxydation à l'air en diséléniure :



(1) Clark, *Journ. chem. Soc. London*, 1927, 2805.

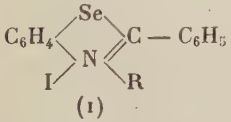
Nous avons obtenu des résultats identiques à ceux de Clark mais nous avons cherché à produire d'autres dérivés alcoylhalogénés et cela nous a conduits à une observation nouvelle : en effet, si on essaye d'obtenir les dérivés iodoéthylés ou iodobutylés correspondants on se heurte à une telle difficulté que, bien que la réaction ne soit peut-être pas absolument impossible, nous n'avons pu préparer les dérivés quaternaires cherchés. Si on augmente la température, on obtient des résines et on a le même résultat à basse température si on prolonge longtemps le contact des réactifs. Etant donné que l'on obtient très facilement, comme nous l'avons vu, le dérivé iodoéthylé du (benzsélénazolyl-2)-1 phényl-2 éthylène :



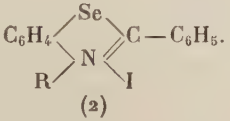
bien que la structure éthylénique de la base la rende, *a priori*, assez facilement altérable. Il est donc probable que nous avons ici un cas d'empêchement stérique dû à la présence du radical C_6H_5 au voisinage de l'atome d'azote, puisque l'éloignement de ce radical suffit pour obtenir une réaction normale.

Conclusions. — Nous voyons donc que le phényl-2 benzsélénazole se prépare normalement par la méthode générale aux chlorures d'acides, la présence du groupe volumineux C_6H_5 sur l'atome de carbone de l'hétérocycle n'altère les propriétés générales du groupe des benzsélénazoles qu'en ce qui concerne l'obtention de dérivés quaternaires. Mais ceci rapproché du fait que le brome réagit très facilement, bien qu'en donnant un composé très labile, peut conduire à formuler une hypothèse assez nette quant à la structure stérique de la molécule du phénylbenzsélénazole.

Puisque les atomes de brome arrivent facilement au contact de l'atome d'azote, c'est que l'empêchement ne s'exerce que sur des groupes plus volumineux, il en résulte que le radical alcoyle dans les dérivés quaternaires doit être dans la position la plus éloignée de la molécule de benzsélénazole :



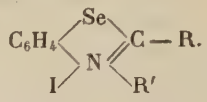
(1)



(2)

On aurait donc la disposition (1) seulement, le fait qu'on a envisagé les dérivés alcoyliodés ne change pas de conclusion, car on obtient aussi des dérivés alcoylbromés, avec un moins bon rendement, qui est dû à la moins grande mobilité de l'atome de brome. De plus, cette

structure doit être générale pour tous les dérivés quaternaires de la série :



S'il n'en était pas ainsi, étant donné que l'empêchement stérique ne joue pas sur l'halogène dans le phénylbenzsélénazole, on aurait un empêchement dû à l'action du groupe benzsélénazolyl sur le radical R' et l'empêchement devrait se trouver quel que soit le radical R, de plus, il ne peut guère y avoir de possibilité de changement graduel d'orientation du groupe IR' puisque l'éloignement même assez faible du groupe phényl suffit pour faire cesser totalement le phénomène observé. On voit aussi la nette différence qui existe entre l'impossibilité d'obtention de dérivé quaternaire, dans le cas du phénylbenzsélénazole, toutes les autres réactions de l'hétérocycle sont normales, alors que dans le cas de l'heptadécylbenzsélénazole il n'y a aucune de ces réactions qui soit possible et si, dans ce cas, on ne peut obtenir de dérivé quaternaire, cela est dû à un affaiblissement général de la réactivité de la molécule.

Action du chlorure de l'acide hexahydrobenzoïque sur le sel de zinc de l'orthoaminosélénophenol

L'acide hexahydrobenzoïque a été préparé par la méthode classique qui consiste à faire agir l'anhydride carbonique sec sur le magnésien du chlorure de cyclohexyle. Le chlorure lui-même étant obtenu sans difficulté par chauffage au bain-marie pendant 2 heures avec réfrigérant ascendant d'une partie de cyclohexanol avec deux parties d'acide chlorhydrique en solution concentrée commerciale.

L'acide fond à 30°-31°, son chlorure a été préparé par action du chlorure de thionyle au bain-marie, il bout à 179°.

C'est un liquide incolore, fumant à l'air, doué d'une odeur suffocante, il se conserve facilement en flacon hermétiquement bouché.

Essais de préparation de cyclohexylbenzsélénazole. — On a cherché à synthétiser ce produit à partir du chlorure d'hexahydrobenzoyle et du sel de zinc de l'aminosélénophénol, suivant la même méthode que pour l'obtention du 2-propylbenzsélénazole. La solution chloroformique est portée, après réaction, à l'ébullition pendant 2 à 3 minutes puis lavée dans un décanteur et séchée sur carbonate de soude ; la moitié environ du chloroforme est alors distillée, sous léger vide, de façon à ne porter le liquide qu'à une température aussi basse que possible, on verse la solution ainsi concentrée dans un cristallisoir et on lui ajoute son volume d'alcool à 95°, on porte ensuite au bain-

marie, le chloroforme s'évapore plus vite que l'alcool et le produit de la réaction étant très peu soluble dans ce dernier solvant se sépare bientôt sous forme d'un précipité jaune clair d'aspect soyeux, on arrête l'évaporation lorsque toute odeur de chloroforme a disparu, on refroidit alors pour bien achever la précipitation puis essore.

On obtient ainsi une substance jaune pâle d'aspect compact et fibreux qu'un examen microscopique à faible grossissement montre formée d'une masse de très longues et fines aiguilles enchevêtrées.

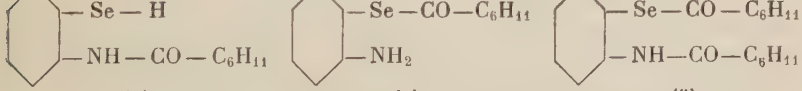
Le composé est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, un peu soluble dans les solvants du groupe de benzène (toluène, xylène) et assez soluble à chaud dans l'acide acétique et aussi l'acétone ou le tétrachlorure de carbone.

Le produit, après recristallisation acétonique, fond à 189°. En partant de 40 g. de sel de zinc, on en obtient 28 g.

Anal. : Tr. o/o : C, 54,94 ; H, 5,87 ; Se, 27,81. — Calc. cyclohexylbenzsélénazole, $C_{13}H_{15}SeN$: C, 59,09 ; H, 5,72 ; Se, 29,88.

On n'a donc pas en fait obtenu ce produit.

Recherches de la composition du corps obtenu. — La réaction ne s'étant pas faite suivant le processus prévu, nous avons pensé que le chlorure d'acide n'avait dû réagir que partiellement sur le sélénophénol ; les hypothèses les plus simples consistent à admettre la formation de dérivés hexahydrobenzoylés, soit à l'azote, soit à la fonction sélénophénol, soit à ces deux groupes à la fois.



(1) (2) (3)

Le composé obtenu n'ayant pas de groupe aminogène libre, on n'a certainement pas la forme (2), la forme (1) d'autre part, ne peut vraisemblablement pas exister car on connaît la facile oxydation des sélénophénols en diséléniures, on a donc comme probabilités les plus simples la formule (3) ou le diséléniure correspondant à (1).

Les proportions théoriques des éléments pour le diséléniure sont : C, 55,52 ; H, 5,73 ; Se, 28,07.

Nombres identiques aux erreurs d'expérience près à ceux obtenus expérimentalement (C, 54,94 ; H, 5,87 ; Se, 27,81).

Les propriétés chimiques concordent du reste à assigner au produit obtenu une structure non hétérocyclique.

Il ne donne pas de picrate, ne se dissout pas dans les acides, ne donne aucun dérivé quaternaire à l'azote avec les halogénures d'alcoyle.

Par ébullition avec une solution de soude additionnée d'un peu de

poudre de zinc, on met en évidence une réduction du diséléniure en sélénophénol et en même temps une saponification qui libère le groupe aminogène. Le liquide obtenu donne par addition d'acide acétique un précipité blanc de sel de zinc de l'aminosélénophénol avec transformation en sel de plomb rouge orangé par addition d'acétate de plomb. Une autre partie du liquide de saponification donne par acidification avec de l'acide sulfurique l'odeur caractéristique de l'acide hexahydrobenzoïque libre.

Il est du reste à noter que cette saponification est très difficile et s'accompagne d'une forte résinification du produit.

Essai de préparation du cyclohexylbenzsélénazole en milieu acétique. — On a essayé de reprendre la réaction en opérant en milieu acétique, cette méthode conduit souvent à de bons résultats, comme nous le verrons dans la suite de cet exposé ; là encore nous n'avons obtenu aucune réaction dans le sens espéré, il n'y a même pas formation de produit défini mais uniquement de résines brunes incristallisables.

Conclusions. — Dans l'état actuel de nos recherches, il semble donc que le chlorure de l'acide hexahydrobenzoïque ne réagisse pas dans le sens général des chlorures d'acides déjà étudiés sur l'aminosélénophénol, la présence du radical cyclohexyl altère peut-être la réactivité du groupe chlorure d'acide, et rend impossible la cyclisation dans les conditions où nous l'avons tentée, il n'est pas prouvé qu'en opérant d'une autre manière, la condensation du chlorure d'acide avec le sélénophénol, on puisse cependant arriver au dérivé cherché que nous n'avons pu obtenir par aucun des moyens essayés par nous, mais il n'en reste pas moins vrai que l'acide hexahydrobenzoïque se comporte d'une façon anormale en ce qui concerne la synthèse des hétérocycles du groupe du benzsélénazole.

* * *

Essai de synthèse du camphanylbenzsélénazole. — L'essai a été effectué en portant de l'acide camphanecarbonique obtenu à partir du magnésien du chlorhydrate de pinène traité par l'anhydride carbonique, d'après un procédé décrit par Houben (1). L'acide se présente sous forme d'un solide blanc cristallin fondant à 73°-74°, son chlorure a été obtenu par action du chlorure de thionyle au bain-marie. C'est un liquide incolore d'odeur faible, piquante, bouillant à 123° sous 8 mm. de mercure.

(1) Houben, *Ber. der chem. Gesells.*, 38, 3799.

Condensation avec le sel de zinc de l'orthoaminosélénophénol. — Nous avons essayé sans succès la condensation en milieu acétique, on n'obtient que des produits bruns résineux incristallisables. Les résultats ont été les mêmes en essayant de faire réagir directement le chlorure d'acide sur le sel de zinc, sans liquide intermédiaire. Seul un essai en milieu chloroformique anhydre, additionné de pyridine, a donné un produit défini.

37 g. de chlorure d'acide sont ajoutés à une suspension pâteuse chloroformique de 40 g. de sel de zinc de l'aminosélénophénol additionnée de 15 g. de pyridine anhydre, il y a dissolution rapide, on chauffe quelques minutes à l'ébullition pour bien parfaire la réaction, on filtre, lave à l'eau acidulée et finalement à l'eau pour extraire les impuretés solubles ; le chloroforme est ensuite évaporé en majeure partie et, d'après les résultats obtenus sur de petits essais préliminaires, on ajoute alors un excès d'alcool à 95° qui précipite le produit de la réaction, en maintenant en solution presque toutes les impuretés, un refroidissement dans l'eau glacée complète la séparation.

Le précipité est redissous dans le minimum de chloroforme et on ajoute un volume double d'alcool, porte à ébullition et on laisse ensuite refroidir. Le produit dissous se dépose alors lentement sous forme cristallisée, ce dépôt est complet dès que le chloroforme, plus volatil que l'alcool, a été presque totalement éliminé du mélange alcoolique.

Une deuxième cristallisation fournit le composé purifié sous forme d'un solide jaune d'or cristallisant en petites aiguilles larges et courtes qui fondent à 205°-206°. On en a obtenu 30 g.

Nature du produit obtenu. — La coloration du produit de la réaction et les résultats obtenus précédemment avec d'autres composés ont conduit à penser que l'on n'avait pas obtenu le produit cherché, mais bien le diséléniure orthoaminoacylé correspondant. Effectivement, il ne donne pas de picrate ni de dérivé quaternaire et son analyse est en bon accord avec la structure supposée.

Anal. : Tr. o/o : C, 60,21 ; H, 7,02 ; Se, 23,26. — Calculé pour le dérivé diacylé, $C_{34}H_{46}O_2N_2Se_2 = 642{,}57$: C, 60,71 ; H, 6,89 ; Se, 23,48.

Conclusion. — Le résultat obtenu ici et à rapprocher de celui que nous avons vu à propos de l'essai de préparation du cyclohexylbenzsélénazole. Nous voyons que la réaction générale aux chlorures d'acides ne donne pas de bons résultats en série cyclanique dans les deux cas, nous avons en effet avec les acides hexahydrobenzoïque et camphanecarbonique, non pas le dérivé benzsélénazolique attendu mais seulement le produit de réaction du groupe COCl sur la fonction amine du sélénophénol.

Nous avons essayé vainement de changer le milieu réactionnel, on

n'obtient que le diséléniure ou des résines, que l'on opère en milieu acétique, le chloroformique avec ou sans pyridine, benzénique ou même directement.

La réaction n'est cependant peut-être pas impossible mais nos essais ne nous ont pas révélé quel mode opératoire devrait être utilisé et il n'en reste pas moins que les chlorures d'acide cyclanique paraissent faire exception à la réaction générale de ces composés sur le sel de zinc de l'aminosélénophénol.

CHAPITRE V

ÉTUDE DE QUELQUES DÉRIVÉS DU BENZSÉLÉNAZOLE SUBSTITUÉS PAR DES RADICAUX VARIÉS

Synthèse par la méthode générale aux chlorures d'acides du phénylbenzsélénazolyléthylène. — Ce composé a déjà été préparé par nous, par condensation du méthyl-2 benzsélénazole avec l'aldéhyde benzoïque, il pouvait être aussi synthétisé théoriquement par la méthode aux chlorures d'acides à partir de l'acide cinnamique.

La préparation du chlorure de l'acide cinnamique n'offre aucune difficulté ; on opère par action du chlorure de thionyle sur l'acide bien desséché, dans un ballon chauffé au bain-marie et surmonté d'un réfrigérant ascendant ; la réaction est rapide et complète on rectifie ensuite le chlorure sous vide après élimination du chlorurant en excès. F : 35° ; Eb_{15} : 140°.

Le chlorure de l'acide cinnamique ainsi obtenu a été mis en présence du sel de zinc de l'orthoaminosélénophénol, suivant la méthode habituelle en milieu chloroformique anhydre en présence d'un peu de pyridine, on a opéré la réaction sur 4 g. de sel de zinc et 3 g. de chlorure, le sel de zinc s'est entièrement dissous mais il a été impossible d'extraire aucun produit de la masse réactionnelle, qui n'abandonne que des résines brun foncé après évaporation du chloroforme, même si on opère cette évaporation à basse température sous vide.

Nous avons alors fait quelques essais systématiques en opérant la réaction dans d'autres milieux. Avec le chloroforme sans pyridine, résultat négatif, même chose avec le tétrachlorure de carbone avec ou sans pyridine, même chose avec le benzène. Nous avons alors pensé opérer la réaction non plus dans un solvant neutre, mais dans l'acide acétique cristallisable, on sait que les acides ont tendance à réagir sur le sel de zinc du sélénophénol aminé, mais l'acide acétique est un acide faible et on pouvait supposer que de toutes façons le réactif énergique qu'est le chlorure d'acide se combinerait avec l'aminosélénophénol avant qu'une action parasite de l'acide acétique

ait eu le temps de se produire, cette hypothèse a été pleinement confirmée par l'expérience.

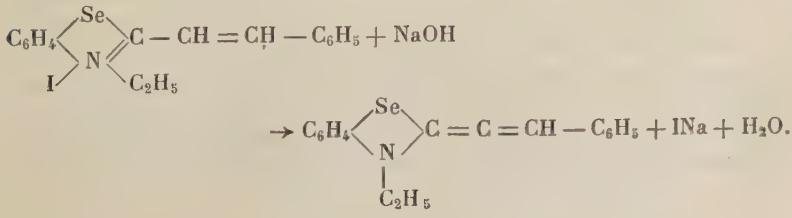
On fait la réaction par exemple sur 4 g. de sel de zinc du sélénophénol, finement pulvérisé, et on y ajoute assez d'acide acétique cristallisable pour avoir une bouillie très liquide. On introduit alors dans le petit ballon où il est commode de faire cette réaction, 3 g. de chlorure de l'acide cinnamique, on agite et on chauffe à l'ébullition, la suspension du sel de zinc dans l'acide acétique s'éclaircit rapidement et il se forme un dépôt résineux qui se redissout lui-même à l'ébullition, on verse alors le liquide brun foncé obtenu dans de l'eau glacée, en agitant énergiquement pour bien diviser le précipité qui se forme, on laisse reposer quelques heures puis on filtre, ce qui élimine la presque totalité de l'acide acétique. On lave sur filtre le produit insoluble dans l'eau puis on le redissout dans l'alcool à 95° à l'ébullition, la solution est passée au noir animal, on obtient sa cristallisation en refroidissant par de l'eau glacée, on purifie aisément le produit obtenu par recristallisation dans l'alcool.

On obtient ainsi un corps de couleur jaune orangé fondant à 123° comme le produit de condensation du méthyl-2 benzsélénazole avec l'aldéhyde benzoïque. Le mélange des deux produits ne cause aucune altération du point de fusion.

On a de même un picrate identique à celui du produit de condensation, fondant à 212°-213°. L'analyse chimique confirme ces résultats. Cependant, le rendement de la synthèse est nettement inférieur à celui du procédé au benzaldéhyde. Alors qu'avec ce dernier procédé on a des rendements presque quantitatifs, ici on ne dépasse guère 35 à 40 o/o, cela est dû sans doute à la facile résinification du chlorure d'acide éthylénique.

Préparation du dérivé iodoéthylé du benzsélénazolylphényléthylène. — On retrouve par chauffage en tube scellé avec de l'iodure d'éthyle un corps identique à celui qui avait été préparé à partir du produit de condensation du méthylbenzsélénazole et du benzaldéhyde identique aussi au dérivé quaternaire obtenu directement par chauffage de l'iodoéthylate de méthyl-2 benzsélénazole avec le benzaldéhyde.

Nous avons alors cherché à faire réagir les bases minérales sur ce composé, nous pensions pouvoir arriver ainsi à un carbure allénique :



Tous les essais effectués dans ce but sont restés vains, on n'a obtenu que des résines incristallisables, que l'on opère à chaud ou à froid, en milieu basique dilué ou concentré et quel que soit le solvant (eau, alcool, éthylique, méthylique, eau et éther, eau et chloroforme, eau et benzène).

Il est possible que le carbure allénique se forme effectivement mais son instabilité est peut être très grande. On n'a pas non plus réussi à l'isoler à l'état de picrate.

Conclusion. — L'intérêt principal de cette synthèse réside dans le fait que la méthode générale aux chlorures d'acides s'applique encore avec les acides éthyléniques, ce qui montre combien ses possibilités sont étendues, nous voyons aussi que l'influence du milieu réactionnel est grande et doit être examinée avec soin dans chaque cas particulier.

*
* *

Synthèse du benzyl-2 benzsélénazole. — Ce corps a été préparé à partir du chlorure de l'acide phénylacétique, ce chlorure se fabrique aisément par la méthode au chlorure du thionyle, il se présente sous la forme d'un liquide incolore d'odeur désagréable, bouillant à 95° sous 12 mm. de mercure.

Le chlorure de l'acide a été ensuite mis en présence du sel de zinc de l'aminosélénophénol. Un essai en milieu chloroformique n'ayant pas donné de résultat encourageant, on a utilisé la méthode à l'acide acétique avec de bons résultats :

40 g. de sel de zinc en suspension dans l'acide acétique sont additionnés de 31 g. de chlorure d'acide, on chauffe à l'ébullition jusqu'à obtention d'une solution brune homogène, ce qui demande 2 à 3 minutes, puis on verse dans 500 cm^3 d'eau glacée, il se forme un précipité que l'on laisse se rassembler 6 heures, on filtre, et redissout dans l'alcool à 95° légèrement acidulé par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, la solution alcoolique est additionnée de noir animal puis filtrée.

Au refroidissement, il se sépare d'abord un dépôt d'aspect amorphe et pulvérulent, puis des petits cristaux se forment beaucoup plus lentement, ce qui nécessite une durée de cristallisation d'au moins 12 heures pour avoir une bonne séparation du produit formé.

On s'est aussitôt posé la question de savoir si la variation de l'aspect du produit au cours de sa séparation était causée simplement par une vitesse plus ou moins grande du dépôt ou au contraire, par une différence de sa composition chimique. Cette question a été assez facilement résolue en comparant les points de fusion entre les petits cristaux obtenus en fin de séparation et le produit pulvérulent séparé le premier. Il y a une différence très considérable des points de fusion

qui indique avec une forte probabilité que nous sommes en présence de corps différents ; après quelques tâtonnements, nous avons trouvé que le produit précipitant sous forme pulvérulente est presque insoluble dans l'alcool à 95° en présence d'une trace d'acide chlorhydrique, alors que le deuxième composant s'y dissout facilement. Après fractionnement dans l'alcool acidulé, puis recristallisation dans l'alcool neutre, nous avons isolé assez facilement les produits de la réaction, nous avons alors obtenu :

a) Une substance jaune pâle, inodore, assez peu soluble dans l'alcool à 95° à chaud, presque insoluble en milieu chlorhydrique, se déposant par refroidissement sous forme d'une masse granuleuse d'aspect amorphe, formée de cristaux microscopiques, fondant à 120°-121° avec résinification.

b) Un produit blanc, soluble dans l'alcool à 95°, même en milieu légèrement chlorhydrique, cristallisant par refroidissement, en petites lamelles, d'odeur forte et désagréable, la température de fusion est 70°-71°.

A partir de 40 g. de sel de zinc du sélénophénol, nous avons obtenu 12 g. de *b*) et 10 g. de *a*).

Avant de faire des hypothèses complexes, sur la nature des produits de la réaction, nous avons cherché à vérifier si l'un des corps obtenus n'était pas effectivement le produit cherché ; pour cela, avant toute analyse, nous avons essayé de former des picrates ; l'objection possible est que le dérivé benzylé du benzsélénazole pouvait ne pas donner de picrate, mais compte tenu de cette restriction, nous avions ainsi de toute façon une première mise au point très rapide sur les possibilités à envisager.

Effectivement, le corps *b*) en solution alcoolique additionnée d'une solution également alcoolique d'acide picrique donne rapidement un dépôt cristallin alors que le corps *a*) ne donne rien.

La possibilité la plus simple consiste à envisager *b*) comme le benzylbenzsélénazole et *a*) serait alors un autre composé, sa coloration jaune conduit à penser à un diséléniure résultant d'une réaction incomplète du chlorure d'acide sur le sélénophénol aminé.

Nous avons donc calculé les nombres théoriques dans ces deux cas et les avons comparés avec les résultats de l'analyse :

Anal. : Corps a) : Tr. o/o : C, 57,80 ; H, 4,41 ; Se, 27,02. — Calc. pour l'*o.o'*diaminodiphényldiséléniurediphénylacétylé, $C_{28}H_{24}O_2N_2Se_2 = 578,40$: C, 58,14 ; H, 4,18 ; Se, 27,30.

Corps b) : Tr. o/o : C, 61,23 ; H, 4,14 ; Se, 28,67. — Calc. pour le benzylbenzsélénazole, $C_{14}H_{11}NSe = 272,18$: C, 61,78 ; H, 4,07 ; Se, 29,01.

Les résultats expérimentaux sont donc en bon accord avec la supposition faite, une vérification complète a été obtenue par l'examen des propriétés chimiques des produits *a*) et *b*).

Propriétés chimiques. — *Composé a*). — L'hypothèse d'une constitution de diséléniure dibenzylé se vérifie par saponification en milieu alcoolique aqueux alcalinisé par de la potasse en léger excès. On rend le milieu réducteur, en ajoutant un peu de poudre de zinc, et fait bouillir avec réfrigérant ascendant. Il y a résinification partielle, mais au refroidissement après filtration des produits insolubles, on caractérise le sel de zinc de l'orthoaminosélénophénol sur une partie du filtrat, par acidification à l'acide acétique et traitement du précipité blanc obtenu par l'acétate de plomb dilué, on obtient alors la coloration rouge orangé, caractéristique du sel de plomb de l'aminosélénophénol.

Une autre partie, simplement acidifiée par un excès d'acide sulfurique dilué, prend l'odeur caractéristique et désagréable de l'acide phénylacétique.

De plus, on n'obtient ni picrate, ni dérivé quaternaire à l'azote avec le produit *a*).

Composé b). — *Picrate.* — Le composé *b*) donne facilement un picrate cristallisable dans l'alcool à 95° dont l'analyse donne des nombres correspondants avec ceux prévus pour le benzylbenzsélénazole $C_{20}H_{14}O_7N_4Se = 501,30$.

Tr. : Se, 15,57. — Calc. : Se, 15,75.

Action des acides forts. — Le produit se dissout dans les acides minéraux, la solution étendue le libère de nouveau. On n'a pu cependant obtenir de sel cristallisé.

Action du brome. — En solution chloroformique le produit est fortement altéré avec résinification importante.

Action des halogénures d'alcoyle. — Par chauffage 8 à 10 heures en tube scellé à 100°-105°, on obtient après refroidissement des composés bien cristallisés.

Avec l'iodure de méthyle, on a des cristaux lamellaires incolores que l'on recristallise facilement de l'alcool aqueux, le rendement est de 6 g. pour 5 g. de composé *b*), sa valeur est de 79 o/o.

Le dérivé obtenu fond en se décomposant à 221°-222°. Avec l'iodure d'éthyle on obtient de même un corps cristallisé en petites aiguilles blanches très fines, les rendements sont du même ordre, le produit se résinifie à 181°-182°.

Anal. : Iodométhylate, $C_{15}H_{14}NSeI = 414,14$: Tr. o/o : Se, 18,83. — Calc. : Se, 19,06.

Iodoéthylate, $C_{16}H_{16}NSeI = 428,16$: Tr. o/o : Se, 18,30. — Calc. : Se, 18,44.

Tous ces résultats concourent donc bien à vérifier l'hypothèse faite et nous avons bien obtenu le benzylbenzsélénazole avec le

composé *b*), nous avons alors essayé l'action des bases minérales diluées sur les dérivés quaternaires.

Action des bases minérales. — Nous avons essayé cette action sur la solution alcoolique aqueuse chaude de l'iodométhylate, en effet, des essais préliminaires avaient montré que, contrairement aux résultats obtenus avec les dérivés quaternaires des benzsélénazoles étudiés jusqu'ici, il n'y avait pas de résinification même à chaud.

On ajoute donc à la solution chaude un très léger excès de soude alcoolique par rapport à la quantité théorique nécessaire, la solution ne se trouble pas mais jaunit légèrement, au refroidissement on obtient de belles aiguilles cristallines jaune clair que l'on recristallise dans l'alcool, le point de fusion est 114°-115°, le rendement de 55 à 60 o/o.

L'allure de cette réaction est très différente des réactions similaires essayées sur les autres dérivés du benzsélénazole et nous avons pensé que, peut-être dans ce cas, nous avions obtenu effectivement un dérivé éthylénique stable.

En effet, le produit en solution alcoolique réagit nettement avec l'acide picrique, chose que ne font jamais les diséléniures, on n'obtient cependant pas de picrate cristallisé mais un abondant précipité résineux.

De plus, le composé fixe du brome en solution chloroformique, on sait, d'autre part, que le brome peut se fixer aussi sur l'azote et le sélénium dans les composés de ce type, mais ici la fixation est nettement plus forte, on ne peut du reste pas déterminer quantitativement la double liaison par ce moyen car les dérivés bromés obtenus se résinifient très vite.

Enfin, l'analyse vérifie également que l'on a bien ici un dérivé éthylénique.

Anal. : Dérivé méthylénique, $C_6H_4\begin{cases}Se\\ \\ N\\ |\\ CH_3\end{cases}\!\!>C = CH - C_6H_5$, $C_{15}H_{13}NSe$ = 286. : Tr. o/o : Se, 27,38. — Calc. : 27,62.

La même réaction essayée avec le dérivé iodoéthylé a donné également des résultats positifs, on n'a cependant pas isolé les cristaux obtenus car nous n'avons opéré que sur une très petite quantité de dérivé quaternaire éthylé, à cause du peu de matière première dont nous disposions.

Conclusion. — Il résulte de l'étude du benzylbenzsélénazole que ce corps a la remarquable propriété de donner des dérivés éthyléniques parfaitement stables, ce qui est une exception dans les composés de ce type. Il est probable que ce fait est dû à la présence du groupe C_6H_5.

qui vient alourdir le groupe CH voisin du carbone hétérocyclique, groupe qui posséderait, d'après cette observation, une activité prépondérante au point de vue de l'aptitude des composés éthyléniques de ce genre à une résinification, qui est sans doute causée par une polymérisation spontanée.

On peut aussi remarquer du reste que la stabilité du produit est accompagnée par une réactivité assez peu nette vis-à-vis de l'acide picrique, avec lequel les dérivés éthyléniques instables du méthylbenzsélénazole par exemple donnent des composés d'addition bien cristallisés. Ceci vérifierait bien le fait que la stabilité serait due ici à un affaiblissement de la réactivité de la molécule.

CHAPITRE VI

MOLÉCULES A CHAINE ALIPHATIQUE SUBSTITUÉES PAR DEUX GROUPES BENZSÉLÉNAZOLYL

Synthèse du dibenzsélénazolyléthane symétrique. — Ce composé a été obtenu normalement par action du chlorure de l'acide succinique sur le sel de zinc de l'aminosélénophénol.

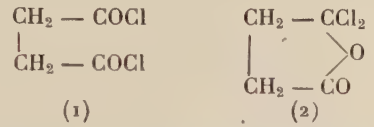
La réaction sur le sel de zinc de l'aminosélénophénol est facile mais il y a une assez forte résinification. Il est bon de mettre en suspension le sel de zinc finement pulvérisé dans la pyridine anhydre de façon à obtenir une bouillie claire, on refroidit énergiquement par un mélange glace-sel et on ajoute lentement avec une vive agitation la quantité théorique de chlorure de l'acide succinique additionnée de son volume de chloroforme anhydre pour modérer la vivacité de la réaction. On obtient ainsi une liqueur brun foncé que l'on passe au noir animal, puis filtre, on lave à l'eau acidulée puis à l'eau, filtre à nouveau et additionne de 80 à 90 cm³ d'alcool à 95°. On concentre ensuite au bain-marie, le chloroforme plus volatil s'élimine en majeure partie et il reste une solution alcoolique que l'on refroidit énergiquement, ce qui amène la formation d'un abondant précipité cristallin. On essore puis recristallise dans l'alcool ou le benzène.

On obtient ainsi un produit cristallisant en paillettes incolores brillantes, solubles dans les solvants organiques, insolubles dans l'eau, fondant à 161°-162°. Le produit est complètement inodore.

Anal. : Dibenzsélénazolyléthane, $C_{16}H_{12}N_2Se_2 = 390,18$: Tr. o/o : C, 48,71 ; H, 3,25 ; Se, 40,03. — Calc. : C, 49,24 ; H, 3,10 ; Se, 40,47.

Les résultats de l'analyse sont donc en bon accord avec la théorie prévoyant la formation d'un produit à deux cycles, le rendement est

assez faible, il ne dépasse guère 30 o/o, cela est peut-être dû à la présence des deux variétés possibles de chlorures de l'acide succinique :



(1) (2)

On n'a pu isoler de produit correspondant à la variété (2) c'est peut-être elle qui donne une forte résinification.

Propriétés chimiques. — 1° *Action de l'acide picrique.* — En solution alcoolique, on obtient un abondant précipité jaune pulvérulent, pratiquement insoluble dans les solvants organiques, les impuretés étant solubles (acide picrique ou dérivé benzsélénazolique n'ayant pas réagi) un lavage méthodique à l'alcool donne le produit pur. A l'état sec, il se présente sous forme d'une poudre jaune soufre, microcristalline, fondant avec décomposition au-dessous de 180°.

Analyse. — On pouvait avoir *a priori* addition d'acide picrique sur un seul des deux groupes benzsélénazolyl ou sur les deux, l'expérience a montré que l'on a, en effet, un dipicrate : chacun des deux groupes fixant une molécule d'acide picrique.

Dipicrate, $C_{28}H_{18}O_{14}N_8Se_2 = 848{,}40$: Tr. o/o : Se, 18,39. — Calc. : 18,61.

2° *Action des acides minéraux.* — Le dibenzsélénazolyléthane est soluble à l'ébullition dans les solutions aqueuses concentrées d'acide sulfurique ou chlorhydrique; on obtient par refroidissement un dépôt cristallin. Nous avons étudié uniquement le sulfate qui, en tant que sel d'acide fixe, est d'une stabilité permettant des déterminations quantitatives.

Le dépôt de cristaux obtenu par refroidissement de la solution sulfurique est lavé à l'acétone qui entraîne l'acidité libre, puis séché sous vide.

On obtient ainsi un produit cristallisé en belles et grosses aiguilles de couleur jaune verdâtre clair, de saveur très acide, abandonnant très facilement de l'acide sulfurique, ce qui a conduit à déterminer leur structure par simple titrage.

Pour le dosage de l'acide sulfurique, on met la prise d'essai (ordre de 0,5 g.) en suspension dans 40 à 50 cm³ d'alcool, on opère la dissolution complète en portant l'alcool à l'ébullition, et on ajoute un excès de soude titrée, on dilue le liquide en ajoutant une centaine de centimètres cubes d'eau distillée, ce qui produit la précipitation du dibenzsélénazolyléthane libéré; on laisse revenir à la température ordinaire, puis on titre par une solution connue d'acide en présence d'hélianthine. La présence du dibenzsélénazolyléthane précipité ne gêne pas le titrage.

Analyse. — Un premier essai a donné une masse moléculaire de 648, théoriquement on a :

$$C_{16}H_{12}Se_2N_2,\ 2SO_4H_2 = 586{,}33$$

et :

$$C_{16}H_{12}Se_2N_2,\ SO_4H_2 = 488{,}26.$$

Le résultat discordant obtenu est dû à ce que les cristaux contiennent encore un peu d'eau. Le produit a été desséché de nouveau sous vide pendant 9 jours, au bout de ce temps, on a opéré une nouvelle analyse :

Masse moléculaire trouvée : 620.
Masse moléculaire de $C_{16}H_{12}Se_2N_2(SO_4H_2)_2 2H_2O = 622$.

Une dessiccation plus prolongée n'a pas fait varier la proportion d'acide, le produit contient toujours de l'eau. Nous en avons conclu que le bibenzsélénazolylléthane forme normalement un disulfate à $2H_2O$ de cristallisation.

L'eau ainsi retenue peut s'éliminer à haute température, mais un essai effectué à 100° pendant 4 heures a amené une décomposition très nette du produit, dont l'analyse serait dès lors sans signification, et l'hydrate à $2H_2O$ paraît la forme la plus stable que l'on puisse obtenir.

Le sulfate ne fond pas, il perd de l'eau puis se résinifie au-dessus de 250°.

3° *Action du brome.* — On n'obtient pas de composé d'addition défini que l'on opère à froid ou à température ordinaire, en solution plus ou moins diluée; il y a formation de résines brunes incristallisables.

4° *Action des halogénures d'alcoyles.* — Un essai de condensation en tube scellé avec de l'iodure d'éthyle pendant 8 heures à 105° n'a donné que des résines.

On a repris la réaction avec de l'iodure de méthyle 9 heures à 105° avec 5 g. de dibenzsélénazolylléthane et 5 g. d'iodure.

Le produit de la réaction a été épuisé à l'éther pendant 2 heures pour éliminer les résines formées et les produits n'ayant pas réagi, le résidu est dissous dans un mélange en volumes égaux d'alcool méthylique et d'acétone, par refroidissement on obtient la séparation de petits cristaux brillants que l'on essore, recristallise et sèche.

On obtient ainsi 3 g. d'un produit bien cristallisé, de couleur blanche, insoluble ou presque dans l'alcool et totalement insoluble dans les solvants non miscibles à l'eau en toutes proportions, insoluble dans l'eau à froid il y est résinifié à chaud.

Il fond en se décomposant à 202°-203°.

Si on laisse tomber quelques cristaux du composé ainsi obtenu dans une goutte d'acide sulfurique concentré tiède, sur un verre de

montre, on note un dégagement très net d'acide iodhydrique ce qui caractérise en général les dérivés quaternaires de la série du benzsélénazole comme nos précédentes synthèses l'ont montré.

Analyse. — Ici encore on pouvait avoir un dérivé doublement iodométhylé ou un dérivé monoiodométhylé seulement, l'expérience a résolu nettement la question :

Dérivé monoiodométhylé, $C_{17}H_{15}N_2Se_2I = 532,14$: Calc. o/o : Se, 29,68. — Dérivé diiodométhylé, $C_{18}H_{18}N_2Se_2I_2 = 674,09$: Calc. o/o : Se, 23,43. — Tr. : Se, 29,38.

On obtient donc, dans ce cas, uniquement un dérivé monoiodométhylé.

Une tentative d'élimination de l'iode par la soude diluée n'a pas permis d'obtenir les dérivés à double liaison ou les produits d'ouverture du cycle portant l'atome d'iode que l'on pouvait théoriquement prévoir, il y a uniquement résinification, si ces composés se forment ce doit être en très petites quantités et nous n'avons pu en extraire aucun des résines obtenues.

Conclusion. — La synthèse par les chlorures d'acides s'opère donc aussi bien avec les diacides qu'avec les monoacides. Le dibenzsélénazolyléthane obtenu présente les propriétés normales des dérivés de cette série, on constate de plus, ce qui était à prévoir, que le phénomène d'empêchement stérique constaté sur le phénylbenzsélénazole ne se produit pas ici, vu l'allongement assez important de la molécule qui permet le libre jeu des réactifs antagonistes, on note toutefois qu'il ne se forme de dérivé quaternaire que sur un seul des noyaux mais cela peut être dû à un certain affaiblissement réactionnel causé par l'alourdissement de la molécule.

Synthèse du dibenzsélénazolyl-1-4 butane. — Ce composé a été obtenu par action du chlorure de l'acide adipique sur le sel de zinc de l'orthoaminosélénophénol.

L'acide adipique a été préparé d'après la méthode décrite par Holleman (1), à partir du cyclohexanol oxydé par l'acide nitrique. Son chlorure s'obtient aisément par l'action du chlorure de thionyle, c'est un liquide incolore bouillant à 125° sous 11 mm. de mercure, comme il y a légère décomposition à cette température, nous avons simplement chassé le chlorure de thionyle sous vide, au bain-marie, et le chlorure d'acide restant est assez pur pour la synthèse ultérieure.

Obtention du dibenzsélénazolyl-1-4 butane. — La réaction est opérée en milieu acétique ; on ajoute à une pâte formée de 8 g. de sel de zinc en suspension acétique, 5 g. de chlorure et on chauffe à

(1) Holleman, *Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas*, 24, 23.

l'ébullition, une partie du solide se dissout et il se sépare un liquide huileux, on verse le tout dans l'eau glacée et on laisse reposer, après avoir énergiquement agité le liquide.

Le précipité jaune brun obtenu est repris par de l'alcool chlorhydrique à chaud, on filtre et cristallise par refroidissement; les cristaux obtenus sont redissous dans l'alcool, la solution décolorée au noir animal et abandonnée à nouveau à la cristallisation. Après 3 à 4 cristallisations, qu'il est bon de faire en dernier lieu dans l'alcool méthylique, où le produit de la réaction est plus soluble que dans l'éthanol, on obtient un produit blanc cristallisé en larges feuillets irréguliers brillants.

Le rendement est très faible et nous n'avons pu l'améliorer en changeant le milieu réactionnel : la réaction ne se fait pas en milieu chloroformique, ni dans la pyridine, ni dans le benzène. En milieu acétique la réaction donne des rendements meilleurs si on prend la précaution de mettre un léger excès de sel de zinc par rapport au chlorure d'acide, mais le rendement reste encore très mauvais.

Avec les quantités indiquées ci-dessus, on obtient finalement 1 g. de produit purifié, ce qui correspond à un rendement de 8 o/o.

Anal. : $C_{18}H_{16}N_2Se_2 = 418{,}23$: Tr. o/o : C, 51,13 ; H, 3,96 ; Se, 37,40. — Calc. : C, 51,69 ; H, 3,85 ; Se, 37,76.

Propriétés physiques. — Le dibenzsélénazolyl-1-4 butane se présente comme nous l'avons vu sous la forme de lamelles brillantes, d'aspect très analogue au dibenzsélénazolyl-1-2 éthane ; il est assez soluble à chaud dans les solvants organiques et assez peu à froid, dans l'eau il est insoluble.

Sa température de fusion est 139°.

Propriétés chimiques. — *Action de l'acide picrique.* — On obtient en solution alcoolique un précipité jaune presque insoluble, que l'on purifie par lavages à l'alcool bouillant, l'analyse indique que l'on a un dipicrate, ce qui n'a rien d'étonnant puisque le dibenzsélénazolyl-éthane dont les hétérocycles sont plus voisins en donne un également, si un empêchement stérique devait se produire par rapprochement des hétérocycles, on devrait donc l'observer avec le dérivé à chaîne éthanique. La température de fusion est 150° et il y a décomposition.

Anal. : Dipicrate, $C_{30}H_{22}O_{14}N_8Se_2 = 876{,}45$: Tr. o/o : Se, 17,86. — Calc. : Se, 18,02.

Action des acides. — Le produit a des propriétés basiques et se dissout facilement à chaud dans les acides minéraux, la solution chlorhydrique se décompose cependant assez vite avec une forte coloration jaune due à une résinification, et on ne peut isoler de sel défini, par contre la solution sulfurique réalisée en milieu légèrement alcoolique laisse déposer par refroidissement de fines aiguilles blanches que l'on purifie par lavage à l'acétone, puis à l'éther.

On obtient ainsi un disulfate très hydrolysable comme tous les corps de ce type, il se décompose à 240°. L'analyse montre que l'on a un disulfate cristallisant anhydre, contrairement au sulfate de dibenzsélénazolyléthane.

Anal. : $C_{18}H_{16}N_2Se_2$, $2SO_4H_2 = 614{,}39$. — Tr. o/o : Se, 25,49. — Calc. : Se, 25,70.

Action de l'iodure de méthyle. — Les tentatives faites pour obtenir des dérivés iodométhylés sont restées infructueuses par suite d'une très forte résinification des produits de la réaction.

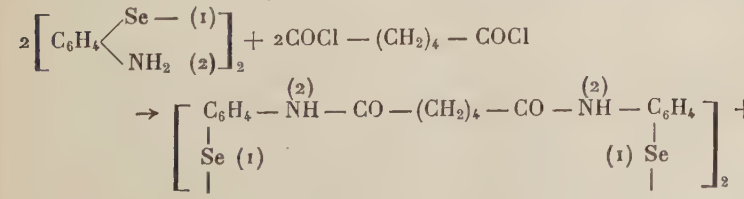
Préparation du dérivé d'acylation de l'orthoaminodiphényldiséléniure par le chlorure de l'acide adipique. — Nous avons cherché à voir quel serait le composé formé par action du chlorure de l'acide adipique sur le diséléniure aminé pensant que, peut-être, le produit obtenu serait fortement résinifié, ce qui expliquerait la faiblesse du rendement en dérivé butanique, une réaction d'acylation avec formation de diséléniure étant un phénomène assez fréquent dans les cas spéciaux de l'action des chlorures d'acides sur le sel de zinc du sélénophénol.

Nous avons donc dissous 3,4 g. de diaminodiphényldiséléniure dans 10 cm³ de chloroforme anhydre additionné de 2 cm³ de pyridine et nous ajoutons d'un seul coup 1,8 g. de chlorure de l'acide adipique.

La solution jaune orangé du diséléniure ne change pas visiblement de teinte, on maintient quelques instants à l'ébullition puis on ajoute 20 cm³ de chloroforme et lave à l'eau acidulée, pour enlever l'excès de pyridine. Le liquide brun obtenu est additionné de 20 cm³ d'alcool et abandonné à l'évaporation, il se forme un précipité que l'on essore et lave à l'alcool bouillant.

On obtient finalement un produit jaune pulvérulent, fondant avec décomposition à 235°. Lorsqu'il est pur, il est à peu près insoluble dans tous les solvants organiques, à chaud comme à froid, on ne l'obtient en solution au moment de sa formation que parce qu'il y est maintenu par une petite quantité d'impuretés résineuses formées au cours de la réaction. Le rendement est de l'ordre de 80 o/o.

Analyse. — L'analyse vérifie la formation d'un produit cyclique :

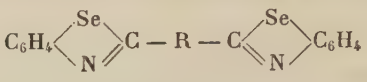


$C_{36}H_{36}O_4N_4Se_4 = 904{,}50$: Tr. o/o : Se, 34,84. — Calc. : Se, 34,92.

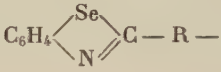
C'est la complexité relative de la molécule qui est la cause probable de son insolubilité.

Conclusion

Nous voyons d'après l'étude des composés du type :



dont le premier terme, le dibenzsélénazolyl, a été étudié par Marston et Bogert (1), que ces produits présentent entre eux de grandes analogies tant au point de vue chimique que physique. On peut remarquer ainsi qu'ils se distinguent par une grande difficulté de synthèse. Les rendements sont toujours faibles. Ceci pourrait être dû à une réaction en deux temps donnant tout d'abord :



Réagissant ensuite sur le sel de zinc du sélénophénol pour donner la molécule finale, le produit complexe intermédiaire serait peut-être très instable et une partie se résinifierait avant d'avoir réagi normalement. On note, de plus, que ces composés n'ont aucune aptitude particulière en relation avec leur structure spéciale, il y a simplement addition des propriétés dues à chaque hétérocycle.

CHAPITRE VII

DÉRIVÉS DU BENZSÉLÉNAZOLE PORTEURS DE RADICAUX SUBSTITUÉS

A. — Dérivés halogénés

Essai d'obtention du chlorométhyl-2 benzsélénazole. — Nous avons pensé obtenir ce composé par la condensation du chlorure de l'acide monochloracétique avec le sel de zinc de l'orthoaminosélénophénol.

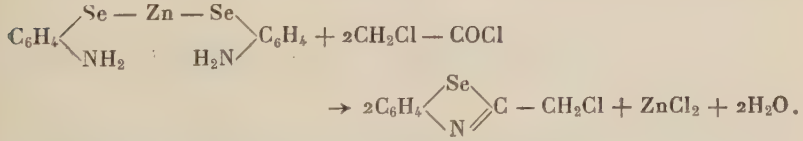
Le chlorure de l'acide monochloracétique a été préparé sans difficulté par action du chlorure de thionyle, on fait bouillir l'acide avec deux fois à deux fois et demie la quantité théorique de chlorure de thionyle, la réaction est assez lente, on arrête l'opération lorsqu'il n'y

(1) Marston et Bogert, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1927, 49, 2011.

a plus de dégagement gazeux, ce qui demande 6 heures environ pour 200 g. d'acide. On sépare ensuite facilement, par rectification, le chlorure de thionyle en excès, on obtient ainsi 200 g. de chlorure de monochloracétyle sous forme d'un liquide très légèrement teinté de jaune, ce qui est dû à une trace d'impureté négligeable, bouillant à 105°, il émet à l'air d'abondantes fumées d'acide chlorhydrique et possède une odeur très désagréable et suffocante.

Cette méthode est supérieure par sa simplicité à celles qui sont indiquées pour la préparation du chlorure de monochloracétyle dans les manuels et, en particulier, le traité de Beilstein (1) qui recommande l'action de l'acide chlorhydrique anhydre sur un mélange d'acide monochloracétique et d'anhydride phosphorique.

Le chlorure d'acide ainsi obtenu est condensé de la manière habituelle avec le sel de zinc du sélénophénol en suspension fine dans un mélange de chloroforme et de pyridine, refroidi énergiquement : par exemple on opère la réaction sur 25 g. de sel de zinc en poudre, additionné d'une quantité suffisante de chloroforme anhydre pour avoir une bouillie épaisse, on ajoute encore 15 g. de pyridine anhydre, puis lentement le mélange de 14 g. de chlorure de monochloracétyle dans son poids de chloroforme; on agite énergiquement. La réaction s'opère très facilement avec échauffement; lorsque tout le chlorure d'acide a été versé, on porte 3 à 4 minutes à l'ébullition et on obtient ainsi une solution chloroformique brun foncé. On a essayé de séparer le benzsélénazole méthylé et chloré qui devrait se former théoriquement :



Par lavage méthodique de la solution chloroformique pour éliminer la pyridine et, éventuellement, le chlorure d'acide n'ayant pas réagi, puis passage sur noir animal, séchage sur carbonate de soude et distillation, on n'obtient que des résines indistillables.

Ce résultat ne nous a d'ailleurs pas étonné outre mesure. Il était en effet logique de supposer qu'un composé chloré comme celui que l'on se proposait d'obtenir devait avoir un atome de chlore assez mobile pour se décomposer facilement.

Nous avons alors essayé sans succès d'isoler un picrate ; finalement, il a été constaté que le refroidissement énergique et prolongé de la solution chloroformique brute obtenue après l'action du chlorure

(1) Edition 1938.

d'acide, donne lieu à une séparation assez abondante d'un corps bien cristallisé : au bout de 2 à 3 heures de séjour dans un mélange glace-sel, on obtient un dépôt important de petites aiguilles jaunes. Ce dépôt essoré est recristallisé dans l'alcool, on isole ainsi un produit presque blanc, contenant cependant encore un peu de chlorhydrate de pyridine, pour éliminer ce sel on agite 15 minutes la masse cristalline obtenue avec 150 à 200 cm³ d'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique, on filtre, lave à l'eau, recristallise dans l'alcool. On obtient ainsi le produit de la réaction sous forme de longues aiguilles blanches et brillantes, un peu solubles dans l'eau à chaud, solubles à chaud dans tous les solvants organiques mais peu à froid. Le produit est inodore et insipide, il fond à 185°.

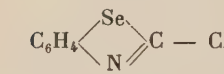
Avec 50 g. de sel de zinc on obtient 26 g. du composé ci-dessus décrit.

Anal. : Chlorométhyl-2 benzsélénazole, $C_8H_6NSeCl = 230{,}53$: Tr. o/o : C, 44,90 ; H, 3,50 ; Se, 36,83. — Calc. : C, 41,67 ; H, 2,62 ; Se, 34,25.

On n'a donc pas obtenu le composé théoriquement prévu.

Détermination de la nature du composé obtenu. — On a analysé qualitativement le produit et le premier résultat remarquable trouvé est l'absence de chlore, l'atome d'halogène est donc entré en réaction au cours de la préparation du composé et s'est éliminé de lui-même.

Une première hypothèse simple était d'admettre qu'il y avait eu saponification du dérivé chloré au cours des lavages et cristallisations successives du produit et que l'on avait finalement l'alcool correspondant :



C_6H_4 (Se, N) $C - CH_2OH.C_8H_7ONSe = 212{,}09$: Calc. o/o : C, 45,30 ; H, 3,32 ; Se, 37,23.

Les proportions théoriques des divers éléments correspondaient aux résultats de l'analyse, nous avons pensé que le problème était résolu, il ne restait qu'à déterminer les propriétés chimiques de notre composé.

Propriétés chimiques. — Dès le début de nos essais, les résultats ont été décevants :

Le composé ne donne pas de picrate.

Il ne forme pas de phényluréthane.

Il ne donne pas d'éther-sel avec les acides minéraux ou organiques, ni avec les chlorures d'acides (chlorure de benzoyle par exemple).

Il ne donne pas de dérivé quaternaire à l'azote avec les iodures d'alcoyle.

Il est soluble à chaud dans les acides et dans les bases, il précipite en majeure partie par refroidissement, sans former de sel.

Ces résultats ont conduit à penser que l'on n'avait pas un alcool et même pas un dérivé du benzsélénazole. En effet, il existe des alcools plus ou moins réactifs, mais ici toutes les propriétés manquent, de plus le composé ne donnant pas de picrate ni de dérivé quaternaire ne possède probablement pas la structure de benzsélénazole ; il ne peut, en effet, guère y avoir là un phénomène d'empêchement stérique puisque nous avons vu que le phénylbenzsélénazole lui-même donne un picrate, il est peu probable aussi que l'on ait un affaiblissement fonctionnel du genre de celui présenté par l'heptadécylbenzsélénazole.

Comme d'autre part la proportion des éléments correspond à l'alcool dérivé du 2-méthylbenzsélénazole, nous avons pensé que l'on avait un isomère de ce composé.

Nous avons donc cherché quelles pouvaient être théoriquement les réactions possibles des corps en présence.

Il faut vraisemblablement admettre ici une réaction du groupe chloré sur le sel de zinc du sélénophénol, il y a deux possibilités simples qui conduisent à des molécules effectivement différentes du cycle benzsélénazolique avec des caractères d'amides. On suppose ici, pour simplifier l'écriture, une réaction directe sur le sélénophénol libre, ce qui ne change rien à la théorie.

(1) $C_6H_4\begin{cases}SeH\\NH_2\end{cases} + CH_2Cl - COCl \rightarrow C_6H_4\begin{cases}Se\\NH\end{cases}\!\!\begin{matrix}CO\\|\\CH_2\end{matrix} + 2ClH.$

(2) $C_6H_4\begin{cases}SeH\\NH_2\end{cases} + CH_2Cl - COCl \rightarrow C_6H_4\begin{cases}Se\\NH\end{cases}\!\!\begin{matrix}CH_2\\|\\CO\end{matrix} + 2ClH.$

Les molécules pouvant vraisemblablement prendre plusieurs formes énoliques par migration d'un hydrogène voisin sur le groupe CO.

Dans les deux cas, on voit que l'on a bien un composé de même formule brute que l'alcool supposé : C_8H_7ONSe.

De plus, la solubilité au moins partielle dans les acides et les bases s'explique également, puisque c'est une propriété des amides.

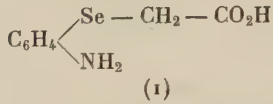
Partant de cette nouvelle hypothèse, nous avons cherché à prouver la constitution du produit et à vérifier laquelle des deux réactions possibles a lieu effectivement.

Essais de saponification. — a) *En milieu alcalin.* — Le produit a une extraordinaire résistance aux alcalis, même une ébullition avec de la soude 10 N le laisse inaltéré, il se dissout simplement.

b) *En milieu acide.* — Une ébullition prolongée en milieu chlorhydrique produit une décomposition de la molécule avec libération

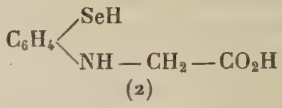
de sélénium et de chlorhydrate d'alinine, ce qui est d'ailleurs en accord avec les formules supposées.

En milieu sulfurique, la réaction a la même nature qu'en milieu chlorhydrique, mais la décomposition est moins brutale, on a donc cherché à utiliser l'hydrolyse sulfurique pour isoler les produits résultant de l'ouverture du cycle amidique. On devrait avoir théoriquement :



(1)

ou :



(2)

Le produit (2) donnant vraisemblablement un diséléniure sinon spontanément, du moins très facilement.

En utilisant un mélange de 2/3 d'acide sulfurique concentré et 1/3 d'eau, que les manuels recommandent pour l'hydrolyse des amides, nous avons pu, après attaque au bain-marie, pendant 2 à 3 heures, isoler après précipitation par l'eau glacée un produit blanc, différent du produit point de départ.

Les rendements sont malheureusement très faibles, quelques pour cent en poids du produit initial ; la réaction d'hydrolyse doit être poussée aussi loin que possible, si on ne veut pas retrouver une grande partie du produit à hydrolyser inattaqué, mais dans ces conditions une grande partie des composés obtenus est perdue par résinification, on la diminue légèrement en diluant progressivement l'acide au cours de la réaction. On arrive ainsi à isoler de petites quantités d'un produit très soluble dans l'alcool. Après précipitation du liquide sulfurique dans l'eau, le précipité redissous dans l'alcool, puis passé au noir animal laisse par évaporation un résidu blanc qui est redissous dans le minimum d'alcool, par refroidissement énergique on obtient un dépôt de petites aiguilles minuscules s'agglomérant facilement pour former de petites sphérules.

Il est très difficile d'isoler le produit ainsi obtenu à l'état de pureté, car il est facilement soluble dans les solvants organiques et ne cristallise pas aisément. Il fond à 181°-182° et il est soluble à chaud dans les acides et les bases ainsi que dans l'eau.

Anal. : (1) ou (2) $C_8H_9O_2NSe = 230{,}04$: Tr. o/o : Se, 33,91. — Calc. : Se, 33,93.

Il est donc probable que l'on a bien l'acide aminé que l'on pouvait attendre, on a essayé de le vérifier par les propriétés chimiques, malheureusement, l'étude en a été difficile vu le peu de matières dont nous pouvions disposer (2 g.).

Propriétés chimiques. — Tout d'abord on n'a certainement pas : (1) $C_6H_4(SeH)_1(NH - CH_2 - CO_2H)_2$.

En effet, en aucun cas au cours des réactions de saponification, ni au cours de celles effectuées sur le produit saponifié, on n'a obtenu le diséléniure que devrait donner très facilement le composé (1) à cause de sa fonction sélénophénol libre, on a donc très vraisemblablement le composé isomère : (2) $C_6H_4(Se-CH_2-CO_2H)_1(NH_2)_2$.

On peut aussi vérifier qu'il y a bien une fonction NH_2 libre, car le produit dissous en milieu légèrement alcalin à chaud, puis versé dans un léger excès d'eau acidulée glacée peut être diazoté, il se produit un composé diazoïque jaune soufre capable de copuler avec le β-naphtol avec formation d'un colorant rouge foncé, soluble en milieu alcalin et précipité par acidification du milieu, sous forme de flocons rose pâle, ces flocons se redissolvent par nouvelle alcalinisation, on n'a donc pas un phénomène de simple décomposition.

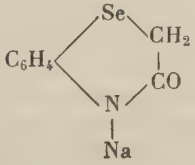
De plus, le composé (2) doit être *a priori* assez peu stable par le fait même de sa difficulté d'obtention, nous avons pensé qu'une décomposition brutale de la molécule devrait peut-être libérer du gaz carbonique, comme c'est le cas pour beaucoup d'acides organiques. Nous avons constaté, en effet, que par chauffage du produit, au-dessus de son point de fusion, il y a un très net dégagement de gaz carbonique troublant l'eau de baryte, en même temps, il y a résinification rapide du résidu.

On n'a pu isoler de sels des dissolutions acides ou alcalines qui paraissent assez instables.

Des essais d'obtention d'esters ou de dérivés acylés à l'azote n'ont donné aucun résultat, il y a décomposition du produit avec libération de sélénium.

Essai de décomposition par l'acide nitreux. — Un essai d'ouverture du cycle amidique par l'acide nitreux, opéré en ajoutant un peu de nitrite de soude à une suspension fine du produit amidique dans l'eau acidulée, n'a donné aucun résultat net, il y a formation de résines brunes et on n'a pu isoler aucun composé défini, que l'on opère à froid ou à chaud.

Essai d'obtention de dérivé sodé. — Le produit amidique réagit très nettement avec le sodium en milieu benzénique ou toluénique, il y a élévation de la température et on obtient une masse pâteuse formée par une suspension du produit de la réaction dans le benzène ou le toluène, ce qui confirmerait la présence d'une fonction amide ; on aurait :



Le dérivé sodé est, du reste, peu stable en présence des réactifs de condensation : il ne réagit pas avec les halogénures d'alcoyle et l'eau le décompose avec résinification. Si on tente de l'isoler à l'état solide, il se colore rapidement en bleu sous l'action de l'air, sans que l'on ait pu isoler de produit défini résultant de cette décomposition.

Essai de méthylation par le sulfate diméthylique. — On met en suspension fine le dérivé amidique (10 g. par exemple) dans 20 cm³ de soude à 30 o/o et 5 cm³ d'alcool à 95°, et on introduit progressivement 20 g. de sulfate diméthylique, en agitant : il se produit un échauffement et le dérivé amidique se dissout rapidement, on refroidit par de la glace pour éviter que le liquide n'entre en ébullition.

L'addition de sulfate diméthylique terminée, on laisse reposer un quart d'heure puis verse le produit de la réaction dans 150 à 200 cm³ d'eau glacée. Un précipité blanc se sépare rapidement, il est essoré et dissous dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique ; il est bon, pour n'altérer qu'au minimum le composé obtenu, d'ajouter progressivement l'acide chlorhydrique concentré à la suspension aqueuse bouillante. Le produit fond en gouttelettes huileuses qui se dissolvent progressivement au fur et à mesure de l'acidification. La solution chlorhydrique jaunâtre obtenue est passée au noir animal puis filtrée à chaud, on la laisse refroidir lentement ce qui provoque la séparation de paillettes cristallines minces et irrégulières, parfaitement transparentes et incolores avec de très belles irisations.

Le rendement ne dépasse guère 30 à 40 o/o en poids du produit point de départ et on n'a pu isoler d'autres composés dans le résultat de la réaction.

Les paillettes cristallines sont essorées, lavées à l'eau, séchées. On obtient ainsi un produit blanc rappelant beaucoup l'acide borique, cristallisable facilement dans l'alcool aqueux, soluble dans les solvants organiques et l'eau acidulée à chaud. Sa température de fusion est 73°-74°.

Anal. : $C_6H_4\begin{cases}Se \text{——} CH_2\\ N.CH_3 \text{—} CO\end{cases}$, $C_9H_9ONSe = 226,12$: Tr. o/o : C, 47,30 ; H, 4,29. — Calc. : C, 47,80, H, 4,01.

Il y a donc bon accord avec l'hypothèse faite.

Hydrolyse du dérivé methylé. — Par ébullition avec de l'acide sulfurique dilué on obtient une décomposition avec libération de sélénium, le produit de la réaction est passé au noir animal et filtré, on alcalinise et extrait à l'éther ; contrairement à ce qui se passe pour le dérivé amidique point de départ, il n'y a pas d'aniline dans le produit d'hydrolyse, par contre, quelques gouttes de l'extrait éthéré abandonnées à l'évaporation laissent un résidu insoluble dans les bases, soluble dans les acides à odeur très nette de monométhylaniline.

En évaporant l'éther et traitant le résidu par le chlorure d'acétyle, on a pu isoler des cristaux du dérivé acétylé de la monométhylaniline, fondant à 101°-102° et gardant le même point de fusion par mélange avec le produit acétylé de synthèse directe.

Les rendements sont du reste très faibles, avec 4 g. de dérivé méthylé on n'obtient guère que 0,100 g. de dérivé acétylé, cela est dû à ce qu'il y a résinification notable au cours de la réaction avec l'acide sulfurique, même en diluant progressivement au cours de l'hydrolyse.

Il n'en est pas moins établi que c'est bien un dérivé méthylé à l'azote, conformément à l'hypothèse faite que l'on obtient dans cette réaction.

Essai de réaction avec les organomagnésiens. — Il se produit facilement une réaction avec le bromure d'éthylmagnésium et dégagement d'éthane correspondant molécule à molécule au dérivé amidique cyclique, en même temps se produit une coloration rouge de la solution éthérée et, à la fin de la réaction, un précipité résineux jaune rougeâtre. Si on hydrolyse par de l'eau glacée on retrouve un peu du composé initial, mélangé à une très forte proportion de résines. Tous les essais de traitement du composé magnésien par les halogénures d'alcoyle ou l'anhydride carbonique ont été inefficaces et aucune réaction ne s'est produite.

On a cherché de même à faire réagir le magnésien du bromobenzène, pour essayer l'action d'une molécule à caractère aromatique ; là encore, il y a vive réaction à froid : chaque particule du composé amidique arrivant au contact de la solution éthérée du magnésien s'y dissout avec le bruit d'un fer rouge plongé dans l'eau et le liquide prend finalement une teinte rougeâtre avec formation d'un précipité jaune rouge, comme dans le cas des halogénures d'alcoylmagnésium, on n'a pu faire réagir ce magnésien sur aucune molécule antagoniste, on retrouve seulement une partie du composé point de départ à l'hydrolyse.

On a donc ici un dérivé particulièrement peu actif et ne se prêtant à aucune synthèse, ce fait bien que curieux pour un dérivé organomagnésien, dont on connaît dans le cas général les remarquables propriétés, n'est cependant pas très étonnant puisque nous avons vu déjà que le magnésien du benzsélénazole et celui du méthylbenzsélénazole sont également très peu actifs, on a donc là, sans doute, un phénomène commun à toutes les molécules à hétérocycles séléniés de ce type.

*
* *

Action du chlorure de dichloracétyle sur le sel de zinc de l'ortho-aminosélénophénol. — Le chlorure de l'acide dichloracétique a été

obtenu par action du chlorure de thionyle, suivant le même mode opératoire que dans la préparation du chlorure de monochloracétyle.

La réaction est normale mais lente, il faut environ 12 heures pour qu'elle soit complète avec 100 g. d'acide. Le produit résultant est ensuite rectifié et on obtient 75 g. de chlorure bouillant à 107°.

C'est un liquide incolore, d'odeur suffocante et désagréable.

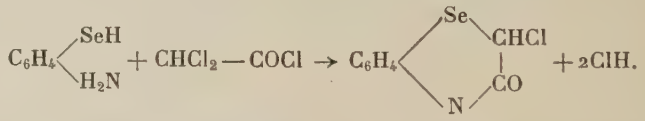
Cette méthode est encore beaucoup plus simple que l'action du gaz chlorhydrique sur un mélange d'acide dichloracétique et d'anhydride phosphorique qui est préconisée par le traité de Beilstein (édition de 1938).

La réaction sur le sel de zinc de l'aminosélénophénol est normale, on la réalise dans les mêmes conditions que celle du chlorure de l'acide monochloracétique, en milieu chloroformique additionné d'un peu de pyridine. On sépare le produit formé par refroidissement énergique, élimine les résines par lavage dans l'alcool chaud et les traces de chlorhydrate de pyridine et de pyridine libre par lavage à l'eau faiblement acidulée.

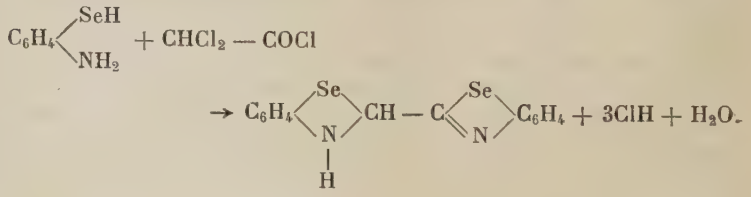
Avec 50 g. de sel de zinc, on obtient ainsi 12 g. d'un produit en très petits cristaux de couleur blanc jaunâtre, caractérisés par une insolubilité presque complète dans les solvants organiques, ils fondent à 185°.

Les résines qui accompagnent en assez grandes quantités le produit de la réaction sont colorées en brun et très visqueuses, facilement solubles dans les solvants organiques, elles contiennent du chlore et sont très irritantes pour la peau, on n'a pu en isoler aucun composé défini.

D'après ce que nous avons vu dans le cas du chlorure de monochloracétyle, nous avons pensé que cette fois nous aurions un produit amidique chloré :

(1) 

Il y avait évidemment d'autres réactions possibles, par exemple :

(2) 

Mais la réaction (1) est la plus simple à envisager. Nous avons donc cherché à mettre en évidence la structure du produit obtenu.

Propriétés chimiques. — L'analyse qualitative montre que le produit contient du chlore, une réaction du type (2) est donc à éliminer. Il ne forme pas de picrate.

Il ne donne pas de dérivés quaternaires à l'azote, ce qui renforce l'hypothèse de la réaction (1).

Le produit est soluble dans les acides minéraux à chaud.

Il est résinifié rapidement par les solutions alcalines chaudes, mêmes diluées.

Le produit est hydrolysé par ébullition en milieu acide pour donner des résines, un dépôt de sélénium et du chlorhydrate d'aniline.

Anal. : $C_6H_4\begin{cases}Se-CHCl\\ NH-CO\end{cases}$, $C_8H_6ONClSe = 246{,}53$: Tr. o/o : Se, 31,71. — Calc. : 32,03.

L'analyse et les propriétés chimiques s'accordent donc bien pour une formule du type amide.

Conclusion. — Nous voyons donc par ces deux exemples que l'on ne parvient pas à obtenir, par la méthode générale aux chlorures d'acides, des dérivés du méthylbenzsélénazole chlorés dans le groupe méthyle.

Nous n'avons fait l'étude des composés obtenus que pour mettre en évidence le mécanisme probable de leur formation et leur constitution ; une étude systématique des composés de ce type ne peut être faite ici, car elle déborde nettement les limites du travail entrepris par nous, qui s'étend uniquement aux dérivés du benzsélénazole, aussi nous n'avons pas cru devoir pousser plus loin les recherches sur les composés obtenus ci-dessus, il n'en reste pas moins vraisemblable qu'ils pourraient constituer par eux-mêmes un intéressant objet d'étude.

B. — Dérivés hydroxylés

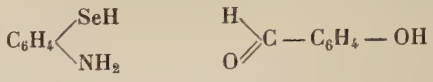
Synthèse du parahydroxyphénylbenzsélénazole. — La synthèse des dérivés ortho et parahydroxylés du phénylbenzsélénazole a été réalisée par Marston et Bogert [1] par réaction en milieu acétique du sel de zinc de l'orthoaminosélénophénol avec les aldéhydes hydroxybenzoïques correspondants : les auteurs n'indiquent pas quelle a été leur idée directrice en opérant cette réaction, ni le processus au cours duquel prennent naissance les dérivés benzsélénazoliques.

Pour qu'il se forme un dérivé hydroxylé du phénylbenzsélénazole dans les conditions où opèrent Marston et Bogert, il faut que ce soit le groupe aldéhydique qui réagisse sur l'aminosélénophénol.

---

[1] Marston et Bogert, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1927, 49, 2011.

Cette réaction doit comporter une phase d'oxydation :



car, si les deux atomes d'hydrogène du groupe NH_2 peuvent bien, *a priori*, s'éliminer avec l'oxygène aldéhydique, il faut vraisemblablement que les deux atomes d'hydrogène restant sur le sélénium et le carbone aldéhydique soient éliminés par un deuxième atome d'oxygène. Nous raisonnons ici sur le sélénophénol aminé libre, car en milieu acétique le sel de zinc est fortement dissocié.

On peut, sans doute, admettre que l'oxydant serait ici l'aldéhyde hydroxybenzoïque lui-même, dont une partie subirait une réduction au cours de la réaction.

En tous cas, cette réaction semble n'avoir aucune généralité et des essais faits par nous avec des aldéhydes nitrobenzoïques et l'aldéhyde benzoïque lui-même n'ont donné aucun résultat, les rendements accusés par les auteurs sont d'ailleurs faibles : 23 o/o avec le dérivé ortho et 46 o/o pour le dérivé paraoxybenzoïque, nous avons alors appliqué à ce cas particulier notre méthode générale aux chlorures d'acides.

Préparation du chlorure de l'acide acétylparahydroxybenzoïque. — Nous n'avions en vue que la préparation d'un des isomères possibles pour le phénylbenzsélénazole hydroxylé du noyau phényl. Ces corps sont, *a priori*, très voisins et leur étude comparée ne présenterait pas, à première vue, un très grand intérêt. Nous nous sommes donc adressés à l'acide parahydroxybenzoïque, comme point de départ, comme un tel acide hydroxylé ne donne pas de chlorure dans de bonnes conditions, à cause des réactions secondaires de l'agent de chloruration, avec le groupe hydroxylé, nous avons bloqué ce groupe par une acétylation préalable, celle-ci s'effectue sans difficulté dans l'anhydride acétique au bain-marie, on recristallise dans l'acide acétique anhydre, on obtient ainsi avec un rendement moyen de 80 o/o l'acide paraacétylhydroxybenzoïque, sous forme d'un produit blanc cristallisé en petits cristaux fondant à 185°.

Le chlorure de cet acide n'est pas décrit dans le traité général de Beilstein, nous l'avons obtenu facilement par la méthode au chlorure de thionyle. Après chauffage au bain-marie, avec réfrigérant ascendant, en présence de deux fois la quantité théorique de chlorure de thionyle : jusqu'à la fin du dégagement d'acide chlorhydrique ; puis rectification sous vide ; après avoir éliminé le chlorure de thionyle au bain-marie sous un vide faible (25 cm. de mercure). On obtient ainsi le chlorure de l'acide paraacétylhydroxybenzoïque, sous la

forme d'un liquide incolore, bouillant à 165° sous 10 mm. de mercure et qui se solidifie par refroidissement en masse compacte formée d'aiguilles cristallines enchevêtrées ; la température de fusion est 27°.

Synthèse du paraacétylhydroxyphénylbenzsélénazole. — Un essai préliminaire a été réalisé en mélangeant 4 g. de chlorure à une suspension acétique de 4 g. de sel de zinc de l'aminosélénophénol, la dissolution s'opère bien, et on porte quelques minutes à l'ébullition. On verse ensuite le liquide obtenu dans l'eau glacée, un précipité à demi solide se sépare, on le décante et le redissout dans l'alcool à l'ébullition additionnée d'une petite quantité d'acide chlorhydrique qui facilite la dissolution, un abondant précipité cristallin se sépare par refroidissement.

L'essai ayant été positif, l'expérience a été reprise avec 40 g. de sel de zinc et 39 g. de chlorure d'acide, la réaction est normale. On cristallise dans l'alcool acidulé, qui facilite l'élimination des résines, puis dans l'alcool. On obtient finalement un produit d'un blanc jaunâtre, qui est recristallisé encore une fois dans l'acide acétique bouillant mêlé d'un peu d'anhydride acétique, de façon à réacétyler complètement le produit au cas où une partie se serait saponifiée au cours des purifications.

On obtient ainsi un produit blanc, cristallisé, en aiguilles fondant à 131°, le rendement est de 60 à 63 o/o.

Anal. : $C_{15}H_{11}O_2NSe = 316{,}19$: Tr. o/o : C, 56,41 ; H, 3,57 ; Se, 24,70. — Calc. : C, 56,97 ; H, 3,50 ; Se, 24,97.

Propriétés chimiques. — *Action du brome.* — En solution chloroformique on obtient un précipité rouge cristallin, correspondant à la fixation de deux molécules d'halogène sur l'azote et le sélénium.

Ce composé est instable comme ceux qui ont déjà été obtenus avec le phénylbenzsélénazole et le méthylbenzsélénazole.

Action de l'acide picrique. — On obtient facilement le picrate du dérivé acétylé, en mélangeant des solutions alcooliques chaudes concentrées d'acide picrique et du composé hétérocyclique ; par refroidissement, des cristaux se séparent, on recristallise dans l'alcool. Le picrate de paraacétylhydroxyphénylbenzsélénazole se présente sous la forme de petites aiguilles jaune clair assez solubles à chaud dans l'alcool à 95°, fondant à 135°-136°.

Anal. : Picrate, $C_{21}H_{14}O_9N_4Se = 545{,}31$: Tr. o/o : Se, 14,33. — Calc. : Se, 14,48.

Action de l'iodure de méthyle. — Par chauffage en tube scellé à 105° pendant 6 à 8 heures, on obtient le dérivé iodométhylé normal, avec un rendement de 60 o/o. Ce composé se présente sous

forme de longues aiguilles jaune soufre, qui fondent en se décomposant à 201° ; le produit cristallise facilement en solution alcoolique, il n'est pas soluble dans l'éther ni dans les solvants non miscibles à l'eau en toutes proportions.

L'action des bases minérales diluées ne donne aucun produit intéressant avec ce dérivé quaternaire, il y a seulement formation de résines.

Action des bases, obtention du parahydroxyphénylbenzsélénazole. — L'action des bases minérales en solution dans l'alcool aqueux est très rapide et désacétyle totalement le produit, en même temps il y a une légère résinification qui cause un brunissement de la solution alcaline. La réaction commence déjà à température ordinaire. Pratiquement, il est bon d'opérer au bain-marie avec un excès de soude ou de potasse alcoolique. En un quart d'heure la réaction est achevée. Pour séparer le dérivé hydroxylé, on refroidit et ajoute de l'eau à la solution alcoolique, il est bon aussi d'acidifier légèrement car en milieu alcalin il se forme un dérivé sodé à la fonction phénol et celui-ci est assez soluble dans l'eau, c'est du reste probablement ce dérivé sodé qui doit être la cause de la légère résinification que l'on note au cours de la saponification. On sait, en effet, que les dérivés hydroxylés organiques sont toujours moins stables en solution alcaline qu'à l'état libre.

Le produit brut obtenu après réaction de la base est recristallisé dans l'alcool aqueux, il y a des pertes assez importantes au cours de la purification, par suite de la grande solubilité du parahydroxyphénylbenzsélénazole, et le rendement en produit purifié ne dépasse guère 55 à 60 o/o. Partant de 3 g. par exemple, de produit acétylé, nous avons obtenu 1,2 g. de dérivé hydroxylé.

Propriétés physiques. — Le parahydroxyphénylbenzsélénazole se présente sous la forme de petites aiguilles blanches, solubles dans tous les solvants organiques, le point de fusion est de 223°, nombre déjà indiqué par Marston et Bogert (*loc. cit.*).

Propriétés chimiques. — *Action des diazoïques.* — Nous avons essayé de réaliser la copulation du dérivé hydroxylé, en solution alcaline, avec divers sels de diazoïques. Nous avons constaté que le produit réagit très mal, il n'y a réaction qu'avec les diazo forts ; avec le diazo de paranitraniline par exemple on obtient un précipité rouge de colorant, mais avec l'aniline ou l'acide sulfanilique diazotés, il n'y a aucune réaction, pas plus qu'avec le diazo de l'acide H.

Le colorant obtenu avec le diazo de paranitraniline est insoluble dans l'eau et ne présente aucun intérêt pratique.

Formation de picrate. — Le parahydroxyphénylbenzsélénazole donne un picrate dans les mêmes conditions que le dérivé acétylé.

On obtient le produit d'addition avec l'acide picrique sous la forme de petites aiguilles très fines, jaune pâle, groupées en masses arrondies et plus solubles dans l'alcool que le picrate du dérivé acétylé.

Anal. : Parahydroxyphénylbenzsélénazole, $C_{13}H_9ONSe$ = 274,16 : Tr. o/o : C, 56,50 ; H, 3,97 ; Se, 28,50. — Calc. : C, 56,94 ; H, 3,31 ; Se, 28,80.
Picrate, $C_{19}H_{12}O_8N_4Se$ = 503,27 : Tr. o/o : Se, 15,72. — Calc. : Se, 15,69.

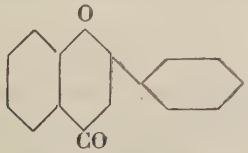
Action des halogénures d'alcoyles. — On n'obtient pas de réaction nette avec le parahydroxyphénylbenzsélénazole, il y a une forte résinification due sans doute à la présence du groupe hydroxyle.

Conclusion. — Il résulte tout d'abord de cette étude que la méthode aux chlorures d'acides s'applique parfaitement, même aux molécules porteuses de fonctions en plus de leur groupe CO_2H, la seule précaution, dans ce cas, est de veiller à ce que ces autres fonctions ne gênent pas la préparation du chlorure d'acide, comme c'est par exemple le cas des groupes OH, qui ont tendance, sous l'action du réactif chlorurant, à causer une résinification ou même une substitution partielle par le chlore.

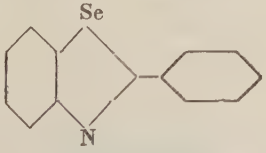
De plus, nous notons que la formation d'un composé à azote quaternaire a toujours une action batochrome ; pourvu que le radical substituant du benzsélénazole soit porteur de doubles liaisons conjuguées, on peut prévoir que le dérivé d'addition sera coloré : en jaune avec un simple noyau benzénique, en rouge dans le cas du benzsélénazolylphényléthylène plus riche en doubles liaisons. Il est à noter que l'éloignement du noyau benzénique annule la coloration, l'iodométhylate de benzylbenzsélénazole est incolore.

*
* *

Synthèse du trihydroxyphénylbenzsélénazole. — *Préparation du dérivé triacétylé.* — Nous avons cherché à obtenir un polyhydroxyphénylbenzsélénazole ayant ses groupes hydroxylés dans le noyau phénylé, en vue d'établir les particularités d'un tel composé du point de vue de notre méthode générale de préparation, et aussi avec le désir d'examiner la coloration du composé obtenu et de ses dérivés. En effet, cette molécule présente un squelette vaguement analogue à celui de nombreux colorants naturels dérivant de la phényl-γ-benzopyrone, et il est établi que ces colorants possèdent, en général, des groupements hydroxylés dans le noyau phényle.



phénylbenzopyrone
benzohétérocycle phénylé



phénylbenzsélénazole
benzohétérocycle phénylé

Nous sommes donc partis d'un acide trihydroxybenzoïque, c'est l'acide gallique qui nous a servi comme étant assez facile à trouver.

La présence des trois groupes OH rendant la molécule particulièrement fragile, nous avons protégé celle-ci par acétylation complète.

Préparation du chlorure de l'acide triacétylgallique. — Le dérivé triacétylé a été tout d'abord obtenu par l'anhydride acétique et la pyridine d'après la méthode de Lipschitz (1). Son chlorure a été préparé par action du chlorure de thionyle, celui-ci est ensuite éliminé sous vide et le chlorure d'acide restant peut être utilisé tel quel. Il est possible de le recristalliser dans le tétrachlorure de carbone anhydre. il se présente alors sous forme de longues aiguilles blanches fondant à 106°-107° et à peu près inodores. Rendement en produit brut 70-75 o/o à partir de l'acide triacétylé.

Préparation du trihydroxyphénylbenzsélénazole triacétylé. — 62 g. de chlorure de l'acide triacétylgallique grossièrement broyés sont ajoutés à 40 g. de sel de zinc de l'orthoaminosélénophénol finement pulvérisé et mis en suspension dans une quantité suffisante d'acide acétique cristallisable pour obtenir une pâte fluide. Le sel de zinc entre rapidement en solution et on complète la réaction en portant le liquide acétique à l'ébullition, on verse ensuite rapidement dans 500 cm^3 d'eau glacée, en agitant énergiquement pour bien diviser le précipité qui se forme; on laisse reposer 3 heures en refroidissant par de la glace puis on filtre pour séparer le produit solide jaune obtenu.

On dissout le produit brut dans l'alcool légèrement acidulé par de l'acide chlorhydrique, ce qui permet de faire entrer en solution les impuretés formées au cours de la réaction (diaminodiphényldiséléniure, traces de sel de zinc n'ayant pas réagi), il suffit de refroidir pour obtenir un abondant précipité cristallin que l'on recristallise dans l'acide acétique anhydre, on obtient finalement un composé blanc cristallisant en longues et belles aiguilles fondant à 181°-182°, rendement 34 g.

Anal. : $C_6H_4\begin{cases}Se\\N\end{cases}>C-C_6H_2(O.CO.CH_3)_3(3.4.5) = C_{19}H_{15}O_6NSe = 432,27$:

Tr. o/o : C, 53,31 ; H, 3,58 ; Se, 18,06. — Calc.: C, 52,79; H, 3,50; Se, 18,26.

Nous avons donc bien le composé attendu, ce qui se vérifie par les propriétés chimiques.

Propriétés chimiques. — *Action de l'acide picrique.* — Le produit obtenu ne donne pas de composé d'addition avec l'acide picrique.

---

(1) Lipschitz, *Ber. der chem. Gesells.*, 51, 55.

Action du brome. — On obtient des cristaux rouges du type normal par addition aux hétéroatomes, il y a en même temps une assez forte résinification, on peut opérer la réaction en milieu acétique ou alcoolique.

Action de l'iodure de méthyle. — L'iodure de méthyle réagit normalement en tube scellé à 100°-105° en 8 heures, on obtient une poudre jaune à peu près insoluble dans tous les solvants ; on extrait les impuretés par un mélange d'alcool et d'éther en parties égales.

On obtient ainsi une poudre jaune foncé, se décomposant au voisinage de 245°, le produit se dissout dans l'eau à chaud, mais il y a en même temps décomposition en résines. De même, l'action des bases minérales diluées donne une coloration rosée puis une décomposition.

Au point de vue rendement : 1 g. du dérivé triacétylé donne 1 g. de produit quaternaire, ce qui correspond à un rendement de 71 o/o.

Anal. : Dérivé iodométhylé, $C_{20}H_{18}O_6NSeI = 574{,}22$: Tr. o/o : Se, 13,62. — Calc. : Se, 13,75.

Passage au trihydroxyphénylbenzsélénazole. — Il suffit de désacétyler le produit pour passer au dérivé trihydroxylé.

Action de la soude. — En milieu alcoolique, la soude diluée provoque une coloration brune intense même à froid, si on acidifie, cette coloration disparaît mais on note la formation de flocons résineux au sein du liquide réactionnel, nous en avons conclu que la coloration est due à la formation d'un sel alcalin coloré et qu'il y a en même temps altération de la molécule. En effet, si on essaye de désacétyler par cette voie, on n'obtient que très peu de produit récupérable en fin de réaction.

Action de l'ammoniaque. — L'action de la soude se révélant trop énergique nous avons pensé que le produit devait être très facilement désacétylable, et nous avons rapproché cette hypothèse d'une observation faite au cours de la purification du produit triacétylé : si on opère la purification en milieu alcoolique uniquement, il est extrêmement difficile d'obtenir un produit blanc et les eaux-mères sont toujours fortement teintées de jaune; nous avons pensé que ce phénomène pouvait être causé par une désacétylation partielle libérant un produit plus altérable, se colorant rapidement en solution.

Nous avons alors essayé une saponification en milieu faiblement alcalin et pour cela nous avons ajouté un peu d'ammoniaque à une solution alcoolique de dérivé triacétylé, dans un tube à essai. Nous avons constaté que le produit se colore en brun, mais beaucoup plus clair qu'en milieu sodique et qu'il ne paraît pas y avoir de résinification importante. Nous avons donc adopté l'ammoniaque comme agent de saponification. Quelques essais préliminaires nous ont permis de

trouver une méthode donnant de bons résultats : par exemple 3 g. de dérivé triacétylé sont mis en suspension dans une dizaine de centimètres cubes d'alcool à 95°. On chauffe à l'ébullition, tout le produit ne se dissout pas, car la quantité d'alcool est insuffisante, mais il suffit d'ajouter quelques gouttes d'ammoniaque pour obtenir immédiatement une solubilisation totale, en même temps le liquide prend une coloration brune. On laisse bouillir 1 à 2 minutes puis cesse le chauffage et ajoute goutte à goutte un peu d'acide chlorhydrique jusqu'à neutralisation de la solution qui prend alors une teinte jaune clair, on dilue alors par un excès d'eau bouillante (40 à 50 cm^3) et on laisse refroidir, des cristaux jaune pâle en aiguilles se séparent rapidement, on essore et sèche; on obtient ainsi 1,2 g. d'un composé cristallisé en longues aiguilles d'un blanc jaunâtre.

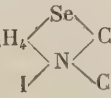
Anal. : Dérivé trihydroxylé (3.4.5) du phényl-2 benzsélénazole, $C_{13}H_9O_3NSe$ = 306,16 : Tr. o/o : Se, 25,55. — Cal. : Se, 25,79.

Propriétés physiques. — Le dérivé obtenu est faiblement coloré en jaune, légèrement soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool et les solvants organiques, il est facilement recristallisé de l'alcool très étendu d'eau. Il ne fond pas nettement, mais se décompose au-dessus de 250°.

Propriétés chimiques. — *Action de l'acide picrique.* — On obtient facilement un picrate sous forme d'un solide jaune foncé, pulvérulent, très soluble dans l'alcool et, pour cette raison, assez difficile à purifier. Il fond à 124°, puis se résinifie aussitôt en une masse solide qui charbonne progressivement si on augmente la température.

Anal. : Picrate, $C_{19}H_{13}O_{10}N_4Se$ = 535,27 : Tr. o/o : Se, 14,58. — Calc. : Se, 14,75.

Action de l'iodure de méthyle. — On chauffe 1 g. du composé hydroxylé et 1 g. d'iodure de méthyle en tube scellé à 105° pendant 9 heures, on obtient une poudre jaune verdâtre soluble très facilement dans l'eau avec formation d'une solution jaune d'or, le produit est par contre à peu près insoluble dans l'alcool éthylique et insoluble dans tous les solvants non miscibles à l'eau, comme tous les sels quaternaires de la série du benzsélénazole; pour le purifier, on le dissout dans l'alcool méthylique et on précipite par l'éther. On obtient finalement 0,8 g. d'une poudre jaune soufre se décomposant à 273°.

Anal. :  — $C_6H_2(OH)_3$ (3.4.5), $C_{14}H_{12}O_3NSeI$ = 448,11 : Tr. o/o : Se, 17,43. — Calc. : Se, 17,62.

Action des bases. — L'action des bases minérales est particulière. Si on verse une goutte de soude dans une solution aqueuse diluée du dérivé quaternaire, la couleur vire du jaune d'or au rouge rubis, on repasse à la couleur jaune par acidification; mais si on chauffe en présence d'un excès d'alcali, la teinte rouge disparaît rapidement et il se forme un précipité résineux au sein du liquide.

Nous interprétons le phénomène par salification des groupes hydroxylés sans que le sel quaternaire soit altéré, le dérivé iodométhyle sodé est décomposé par acidification avec libération des groupes OH et retour au produit initial. Mais si on prolonge l'action de la base, ou si on la renforce par action de la chaleur, il y a destruction du sel quaternaire avec résinification comme nous l'avons souvent indiqué pour les composés analogues déjà étudiés.

Action des bases minérales sur le dérivé trihydroxylé. — D'après l'observation précédente, nous avons essayé de voir si la présence des groupes hydroxylés permettrait l'obtention de dérivés salins colorés par action des bases. Au cours de la saponification par la soude du triacétyl trihydroxyphénylbenzsélénazole nous avons noté que la solution se colore en brun foncé, mais comme il y a en même temps une notable résinification, il convenait de vérifier que la coloration ne provenait pas simplement des résines formées.

Effectivement, on constate avec le dérivé trihydroxylé pur qu'il y a bien solubilité en milieu alcalin avec coloration brune intense, si on dilue le liquide, la teinte vire au vert émeraude, ces phénomènes ont été attribués par nous à une hydrolyse partielle du dérivé polysodique formé, ce qui ferait naître une coloration différente par libération d'un ou de deux groupes OH avec apparition de la teinte observée. Ces phénomènes se produisent dans la nature avec les colorants de nombreux fruits qui changent de couleur en milieu alcalin précisément par formation d'un sel d'une fonction phénol.

Nous n'avons du reste pu effectuer de détermination précise sur les composés formés, ceux-ci étant très instables et se détruisant rapidement en solution.

Action des acides minéraux. — Le produit se dissout dans les acides minéraux mais les sels formés paraissent assez instables et nous n'avons pu les isoler à l'état pur, ce sont des produits jaunes très facilement résinifiables.

Propriétés de fixation sur coton mordancé. — La présence des groupes hydroxylés nous avait conduits à penser que la molécule du trihydroxyphénylbenzsélénazole conduirait peut-être à un certain nombre de dérivés colorés, si elle-même ne l'était pas. Comme nous venons de le voir, il en est bien ainsi mais dans une mesure assez restreinte. Nous avons alors tenté de fixer le dérivé hydroxylé sur des fibres végétales préalablement mordancées par des oxydes métalliques.

Un essai de coloration par mélange en milieu neutre d'une solution diluée de dérivé trihydroxylé dans l'alcool avec une solution étendue de perchlorure de fer conduit à un précipité floconneux de couleur brune peu caractéristique, nous avons alors essayé la teinture sur échevettes de coton mordancées par des oxydes métalliques : on a utilisé des échevettes de 1,5 g. mordancées par passage de 1 heure dans un bain de :

20 g. acétate de Cr ou Al à 10° Bé; 25 g. NaOH 36° Bé; 4 g. glycérine; 65 g. d'eau. Température 45°; on complète ensuite la fixation de l'oxyde sur fibre par séjour d'une nuit à l'air après sortie de bain et sans rinçage.

Les résultats obtenus ont été positifs. Avec un bain formé par 0,10 g. de trihydroxyphénylbenzsélénazole, dissous dans quelques gouttes d'alcool et étendu de 80 cm³ de façon à avoir le produit très divisé; on opère la teinture en entrant à froid et portant à très douce ébullition, en 1 heure environ. Il se produit une forte teinture : brune avec le chrome, jaune d'or avec l'aluminium.

Préparation du triméthoxyphénylbenzsélénazole. — Pour compléter notre étude sur les dérivés trihydroxylés du phénylbenzsélénazole nous avons opéré la synthèse du produit triméthoxylé.

Pour cela, nous sommes partis de l'acide triméthoxygallique, ce dernier a été préparé à partir de l'acide gallique suivant la méthode de Perkin (1). Le dérivé triméthoxylé se présente sous la forme d'un produit blanc bien cristallisé fondant à 164°. Le chlorure a été préparé de la même manière que celui du dérivé triacétylé, sur 30 g. d'acide triméthoxylé.

Préparation du triméthoxyphénylbenzsélénazole. — Des essais préliminaires ont montré que le milieu acétique convenait bien pour la réaction du chlorure d'acide avec le sel de zinc de l'aminosélénophénol. Nous avons donc repris le produit de la chloruration précédente, et nous l'avons ajouté à une suspension chloroformique de 30 g. de sel de zinc de l'aminosélénophénol, suivant la technique habituelle. Nous versons ensuite le produit dans un excès d'eau glacée et laissons reposer une nuit.

Le produit pâteux déposé est alors redissous dans de l'alcool à 95° légèrement acidulé par de l'acide chlorhydrique, par refroidissement on obtient un dépôt cristallin qui est séparé et recristallisé dans l'alcool à 95° pur, après trois cristallisations et un passage sur noir animal on obtient 5 g. d'un produit blanc que l'analyse montre être le dérivé attendu :

---

(1) Perkin, *Journ. chem. Soc. London*, 89, 1655.

Anal. : $C_6H_4\langle^{Se}_{N}\rangle C$ — $C_6H_2(OCH_3)_3$ (3.4.5.), $C_{16}H_{15}O_3NSe$ = 348,24 :

Tr. o/o : C, 54,72 ; H, 4,48 ; Se, 22,43. — Calc. : C, 55,16 ; H, 4,34 ; Se, 22,67.

Propriétés physiques. — Le produit obtenu, que l'analyse et les propriétés chimiques que nous indiquons ci-dessous montrent comme étant effectivement le triméthoxyphénylbenzsélénazole, se présente sous forme d'un solide blanc cristallisant en longues et belles aiguilles brillantes fondant à 149°. Il est inodore, insoluble dans l'eau mais soluble dans tous les solvants organiques, on obtient facilement de beaux cristaux des solutions alcooliques.

Propriétés chimiques. — *Action de l'acide picrique.* — On obtient par mélange de solutions concentrées alcooliques d'acide picrique et du dérivé hétérocyclique, une abondante cristallisation, par purification dans l'alcool à 95°, on isole aisément le picrate qui se présente sous forme de petites aiguilles jaune d'or fondant à 169°.

Anal. : Picrate, $C_{22}H_{18}O_{10}N_4Se$ = 577,35 : Calc. o/o : Se, 13,67. — Tr. : Se, 13,55.

Action des acides minéraux. — Le produit se dissout assez facilement dans les acides concentrés avec une coloration jaune, nous avons pu isoler un sulfate bien défini par refroidissement d'une solution de triméthoxyphénylbenzsélénazole dans l'acide sulfurique étendu du tiers de son volume d'alcool. Le produit se dissout assez facilement dans l'alcool acidulé à chaud, en refroidissant on obtient un précipité formé de très petites et très fines aiguilles jaunes que l'on lave à l'acétone, puis essore et sèche.

Le sulfate obtenu est décomposé par l'eau avec régénération du produit triméthoxylé libre, il fond à 250° avec décomposition.

Anal : Sulfate, $C_6H_4\langle^{Se}_{N}\rangle C$ — $C_6H_2(OCH_3)_3SO_4H_2$ — $C_{16}H_{15}O_3NSe$, SO_4H_2 = 446,32 : Tr. o/o : Se, 17,56. — Calc. : Se, 17,69.

Action du brome. — On obtient par action du brome sur les solutions de triméthoxyphénylbenzsélénazole un précipité rouge du type normal de dérivé tétrabromé instable, le précipité est, du reste, assez difficile à obtenir.

Action de l'iodure de méthyle. — L'iodure de méthyle réagit normalement en tube scellé, avec 1 g. du dérivé méthoxylé et 1 g. d'iodure de méthyle chauffés à 100°-104° pendant 8 heures, on obtient un produit jaune que l'on recristallise facilement de l'alcool aqueux, on obtient finalement 1,2 g. de dérivé iodométhylé pur, sous forme d'un solide cristallisé en petites aiguilles jaune soufre, fondant à 217° avec décomposition. Le produit est soluble dans tous les solvants misci-

bles à l'eau, et aussi dans l'eau, mais avec décomposition partielle dans ce cas. Les bases minérales même diluées provoquent la résinification.

Anal. : $C_{17}H_{18}O_3NSeI = 490,19$: Tr. o/o : Se, 15,94. — Calc. : Se, 16,11.

Conclusion. — Nous voyons par l'étude des dérivés trihydroxylés du phénylbenzsélénazole que la méthode aux chlorures d'acides s'applique même à des acides aromatiques aussi lourdement substitués que l'acide triacétylgallique ; de plus, cette étude nous montre que l'accumulation des groupements hydroxylés, bloqués ou non sur le groupe phénylé ne donne pas, somme toute, des produits très fondamentalement différents du phénylbenzsélénazole, tout au plus y a-t-il superposition des propriétés propres des groupes hydroxylés surajoutés à celles de la molécule non substituée, notons cependant que la triacétylation des hydroxyles inhibe la formation du picrate avec le triacétylhydroxyphénylbenzsélénazole et également, les intéressantes propriétés tinctoriales révélées par le trihydroxyphénylbenzsélénazole.

Nous pouvons remarquer de même que la propriété des dérivés quaternaires du phénylbenzsélénazole d'être colorés en jaune paraît indépendante des substitutions puisque le dérivé iodométhylé du phénylbenzsélénazole et celui du triacétylhydroxyphénylbenzsélénazole ont, à peu de chose près, la même coloration.

C. — Dérivés aminés

Synthèse du paraaminophénylbenzsélénazole. — Marston et Bogert (*loc. cit.*) ont préparé ce produit en réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique le paranitrophénylbenzsélénazole, ils se contentent de donner le point de fusion du dérivé aminé : 156° et de décrire son aspect physique : petites aiguilles jaunissant légèrement à l'air, solubles dans l'alcool avec une fluorescence bleue.

Les auteurs obtiennent de la même manière les dérivés ortho et méta-aminés.

Nous avons pensé que l'étude de ces composés méritait d'être reprise un peu plus systématiquement, et en particulier, au point de vue des possibilités des dérivés diazoïques des aminophénylbenzsélénazoles. Comme dans le cas des dérivés monohydroxylés au noyau benzénique, nous avons fait uniquement l'étude sur le dérivé paraaminé ; les autres isomères ayant des propriétés voisines, *a priori*, et même probablement plus faibles par le rapprochement du groupe NH_2 de l'hétérocycle.

Contrairement à ce qui a été fait dans l'étude du parahydroxyphénylbenzsélénazole nous avons repris la marche de réactions suivie

par Marston et Bogert. En effet, il est facile d'obtenir les chlorures des acides nitrobenzoïques, mais beaucoup plus délicat de réaliser la chloruration des acides aminobenzoïques, même acétylés. Nous avons donc, comme les auteurs cités, réalisé d'abord la préparation du paranitrophénylbenzsélénazole que nous avons ensuite transformé par réduction en dérivé aminé.

Synthèse du paranitrophénylbenzsélénazole. — Marston et Bogert ont préparé ce produit par action directe du chlorure de paranitrobenzoyle solide sur le sel de zinc de l'orthoaminosélénophénol, a la température du bain-marie, ils déclarent obtenir ainsi le dérivé nitré hétérocyclique avec un rendement de 71 o/o.

Nous avons repris leur expérience, nous avons opéré la réaction entre 3,7 g. de chlorure de paranitrobenzoyle grossièrement broyé et 4,0 g. de sel de zinc de l'aminosélénophénol bien pulvérisé. Nous avons constaté que la réaction ne se fait pas d'une façon régulière : si on chauffe légèrement, elle s'amorce et démarre très brutalement avec vaporisation d'une petite quantité de chlorure d'acide par suite de la chaleur dégagée, on obtient ainsi une masse brune visqueuse qui prend en masse par refroidissement, il est inutile de porter au bain-marie comme l'ont fait Marston et Bogert. Il nous a été impossible de diminuer la vivacité de la réaction, si les produits sont froids, il ne se passe rien et au moindre échauffement qui l'amorce en un point, la combinaison s'accélère d'elle-même.

Le produit brun obtenu est broyé et dissous dans l'acide acétique cristallisable ; on obtient un dépôt cristallin par refroidissement, on peut purifier par recristallisation dans l'acide acétique ou l'acétone, on obtient ainsi un produit jaune pâle cristallisant en petites aiguilles fondant à 200°.

Marston et Bogert indiquent comme température de fusion 211° pour le paranitrophénylbenzsélénazole, il a été impossible d'obtenir ce point de fusion, de même on n'a jamais pu reproduire le rendement de 71 o/o accusé par ces auteurs, on ne dépasse guère 45 à 50 o/o, ceci étant dû certainement au fait que la réaction est très violente et le dégagement de chaleur résinifie une partie des réactifs.

Devant la faiblesse des rendements, nous avons cherché à réaliser la synthèse par une des méthodes mises au point au cours de nos précédentes études. Tout d'abord, nous avons essayé d'opérer la réaction en milieu chloroformique avec addition d'une petite proportion de pyridine, destinée à éliminer l'action résinifiante qu'exercerait sur le sélénophénol les traces d'acide chlorhydrique qui accompagnent toujours le chlorure d'acide.

La réaction a été exécutée sur 20 g. de sel de zinc et 18 g. de chlorure de paranitrobenzoyle, il y a dissolution rapide avec échauffement notable, on porte la solution chloroformique à l'ébullition

2 à 3 minutes pour parfaire la réaction puis on lave à l'eau pour achever la séparation de toutes les impuretés solubles ; la liqueur brune obtenue est séchée sur carbonate de soude puis abandonnée à l'évaporation, il se dépose des cristaux que l'on redissout dans un peu de chloroforme et que l'on purifie par cristallisation dans l'acide acétique, on obtient finalement 20 g. de produit purifié.

Anal. : 1) Produit obtenu par la méthode Marston-Bogert : Tr. o/o : C, 51,04 ; H, 2,69 ; Se, 25,77.

2) Produit obtenu en milieu chloroformique : Tr. o/o : C, 48,68 ; H, 2,88 ; Se, 24,40.

3) Calculé pour le paranitrophénylbenzsélénazole, $C_{13}H_8O_2N_2Se = 303,16$: C, 51,50 ; H, 2,66 ; Se, 26,04.

Il en résulte que si le composé 1) est bien celui que l'on attendait, ce n'est pas le cas pour celui que l'on obtient en milieu chloroformique.

Etude du produit obtenu en milieu chloroformique. — Le composé isolé par cette méthode se présente sous la forme de petits cristaux lamellaires d'un beau jaune d'or, retenant facilement du solvant occlus, il faut les maintenir longtemps à 100°-105°, finement pulvérisés pour les avoir bien secs, on le vérifie par l'absence de crépitement en les chauffant sur une spatule métallique. Le corps est presque insoluble dans les alcools méthylique et éthylique, un peu plus soluble dans les solvants benzéniques, les solvants de choix sont l'acide acétique et le chloroforme. La température de fusion est 218°.

La forte coloration du produit a conduit à penser que nous étions en présence du diséléniure dinitrobenzoylé à ses fonctions aminées, les proportions élémentaires sont, dans ce cas :

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}\diagup Se — \\ \diagdown NH — CO — C_6H_4NO_2\end{matrix}\right)_2 = C_{26}H_{18}N_4O_6Se_2 = 640,35$$: Calc. o/o : Se, 24,66 ; C, 48,76 ; H, 2,88.

Ces proportions coïncident avec les résultats expérimentaux, les propriétés chimiques vérifient également la structure de diséléniure :

1° Action de la potasse alcoolique additionnée de poudre de zinc. On a réduction et saponification et l'on peut mettre en évidence la formation de sélénophénol aminé libre, en précipitant son sel de zinc en milieu acétique, cette réaction n'est du reste pas quantitative, mais cependant fort nette.

2° Le produit ne donne pas de picrate.

3° On n'obtient aucune réaction avec les halogénures d'alcoyles en tube scellé.

On voit donc que, dans ce cas particulier, on n'obtient pas la réaction escomptée, en milieu chloroformique. Nous avons alors essayé d'opérer en milieu acétique.

Réaction en milieu acétique. — Des essais préliminaires ayant donné des résultats encourageants c'est le mode opératoire que nous avons finalement choisi.

Par exemple, pour une opération, nous empâtons, dans un bécher, 20 g. de sel de zinc de l'aminosélénophénol finement pulvérisé, dans une quantité suffisante d'acide acétique cristallisable pour obtenir une pâte claire, on ajoute alors 18 g. de chlorure de paranitrobenzoyle grossièrement concassé et on agite fortement en même temps que l'on chauffe le mélange sur un bunsen. Il y a éclaircissement rapide de la masse réactionnelle qui devient bientôt homogène, fortement colorée en brun, on porte 2 à 3 minutes à l'ébullition puis on refroidit. Il y a formation de cristaux que l'on essore puis recristallise dans l'acide acétique ou l'acétone, on obtient finalement 22 g. de paranitrophénylbenzsélénazole, soit un rendement de 73 o/o.

Propriétés physiques. — Le paranitrophénylbenzsélénazole se présente sous la forme de petites aiguilles feutrées, de couleur jaune pâle, très peu solubles dans les solvants organiques. Les solvants les meilleurs sont l'acide formique, l'acide acétique et l'acétone.

Propriétés chimiques. — *Action des acides.* — Le produit a des propriétés basiques nulles, il est insoluble dans les acides minéraux à chaud comme à froid.

Action de l'acide picrique. — L'acide picrique ne réagit pas.

Action du brome. — On obtient une addition normale avec formation d'un composé rouge tétrabromé instable, comme avec le phénylbenzsélénazole.

Action des halogénures d'alcoyles. — Par chauffage 12 heures en tube scellé de 3 g. de produit nitré avec 2 g. d'iodure de méthyle, on obtient après refroidissement le dérivé quaternaire correspondant sous la forme d'une poudre cristalline brun foncé.

L'iodométhylate est presque insoluble dans tous les solvants organiques et dans l'eau ; les bases le résinifient lentement.

Il fond avec décomposition à 221°.

Anal. : Iodométhylate, $C_{14}H_{11}O_2N_2SeI = 445,11$: Tr. o/o : Se, 17,57. — Calc. : Se, 17,74.

Conclusion. — Nous voyons donc que le paranitrophénylbenzsélénazole a des propriétés chimiques très affaiblies, le groupement NO_2 diminue considérablement, en particulier, les propriétés basiques, on n'obtient ni picrate, ni solution dans les acides.

Remarques. — Le paranitrophénylbenzsélénazole s'est montré particulièrement agressif au cours de nos manipulations : il détermine ainsi sur la face externe de la main des démangeaisons extrême-

ment désagréables et tenaces, sans qu'il y ait cependant éruption ou rougeur de la surface cutanée.

Synthèse du paraaminophénylbenzsélénazole. — La synthèse en a été réalisée pour la première fois par Marston et Bogert ; ils réduisent le dérivé nitré correspondant par l'étain et l'acide chlorhydrique en opérant sur 2 g. de dérivé nitré en suspension aqueuse, le rendement indiqué par ces auteurs est de 71 o/o. Ils signalent simplement que le dérivé aminé forme de petites aiguilles jaunâtres qui foncent légèrement au contact de l'air et fondent à 156°.

Ne disposant pas d'une quantité suffisante d'étain au laboratoire, nous avons essayé la réduction par le zinc en poudre dans divers milieux

En milieu aqueux, acidulé par l'acide chlorhydrique, la réaction se fait très mal et on n'arrive pas au dérivé aminé cherché mais à des composés jaunes mal définis accompagnés d'une grande partie du produit nitré inaltéré.

En milieu acétique, il y a réduction mais on n'arrive pas non plus au dérivé aminé, on obtient des produits jaunes, se résinifiant facilement et solubles avec coloration rouge sang, dans l'acide sulfurique concentré, nous pensons que, dans ce cas, il est possible qu'on obtienne des produits de réduction partielle ; par exemple, comportant un groupe hydroxylaminé, et ces produits instables se polymériseraient ensuite ; nous pensions, en fait, obtenir sinon le dérivé aminé du moins son dérivé acétylé, mais le résultat expérimental dément formellement cette hypothèse.

Des essais avec l'acide acétique additionné d'acide chlorhydrique n'ont donné aucun résultat, de même avec l'acide chlorhydrique en milieu alcoolique ou la soude en milieu alcoolique aqueux.

Il apparaît donc nettement que le paranitrophénylbenzsélénazole présente des particularités très spéciales en ce qui concerne sa réduction, celle-ci est extrêmement difficile et semble s'arrêter à des stades intermédiaires lorsqu'on arrive à l'amorcer.

Nous avons essayé la réduction par le sulfure de sodium en milieu alcoolique aqueux. Les résultats ont été encourageants, nous avons amélioré encore la méthode en ajoutant de l'hydrosulfite au sulfure.

Par exemple : pour une opération, nous empâtons finement au mortier 10 g. d'hydrosulfite de sodium et 5 g. de paranitrophénylbenzsélénazole avec quelques gouttes d'alcool à 95°.

Le mélange est finement broyé, on le verse dans un ballon et on ajoute 25 cm^3 d'alcool, on chauffe à l'ébullition avec réfrigérant ascendant, et, à ce moment, on verse rapidement 10 g. de sulfure de sodium en solution hydroalcoolique concentrée. Les proportions d'eau et d'alcool n'ont pas une importance primordiale : on dissout le sulfure de sodium dans la quantité minimum d'eau bouillante et ajoute une partie à 1,5 partie d'alcool pour une partie d'eau.

On verse la solution de sulfure par le réfrigérant en maintenant l'ébullition, le produit rougit rapidement puis jaunit, on ajoute alors peu à peu de l'eau pour faire entrer en solution l'hydrosulfite, on arrête l'addition d'eau lorsque le contenu du ballon paraît homogène d'un blanc jaunâtre, on laisse bouillir quelques minutes, puis verse dans un grand excès d'eau glacée et extrait à l'éther. On distille l'éther et recristallise le résidu dans l'alcool. On obtient en moyenne 1,4 g. de produit, ce qui correspond à un rendement moyen d'environ 25 o/o.

Cette réaction renforce notre hypothèse que la réduction est facilement sujette à s'arrêter avant l'obtention du dérivé aminé. En effet il y a d'abord rougissement intense du liquide réactionnel, si on n'opère pas avec un excès de réducteur, ce rougissement persiste et on n'obtient finalement que des produits jaune rouge mal définis. Même en suivant le mode opératoire indiqué, on a encore un produit brut coloré en jaune orangé, mais par cristallisation dans l'alcool les impuretés s'éliminent facilement.

Propriétés physiques. — Comme Bogert et Marston l'ont indiqué, le paraaminophénylbenzsélénazole se présente sous la forme d'un solide blanc cristallisé en petites aiguilles jaunissant légèrement à l'air, nous avons trouvé comme point de fusion 159°, c'est-à-dire 3° de plus que le chiffre donné par les premiers chercheurs. Le produit est soluble dans tous les solvants organiques et les acides minéraux, il cristallise bien dans l'alcool additionné d'un peu d'eau. Les solutions alcooliques ont une magnifique fluorescence bleue. Marston et Bogert signalent seulement une fluorescence violette faible.

Anal. : $C_6H_4\begin{cases}Se\\N\end{cases}C-C_6H_4NH_2$; $C_{13}H_{10}N_2Se = 273,18$: Tr. o/o : C, 56,66; H, 3,86 ; Se, 28,60. — Calc. : C, 57,15 ; H, 3,69 ; Se, 28,90.

Propriétés chimiques. — *Action des acides minéraux.* — Le produit est soluble dans les acides minéraux, les solutions en milieu acide concentré sont d'un jaune intense, alors que la teinte est beaucoup plus claire en milieu acide dilué, nous supposons que ce fait est dû à ce qu'en milieu fortement acide, on doit avoir formation d'un sel à deux restes acides sur les deux atomes d'azote :

$$C_6H_4\begin{cases}Se\\N\\H\end{cases}\begin{matrix}C-C_6H_4-NH_2,HX.\\\\X\end{matrix}$$

L'atome d'azote hétérocyclique ayant des propriétés basiques plus faibles que celui du groupe aminogène, il perdrait sa molécule d'acide par dilution de la solution, ce qui causerait un affaiblisse-

ment de la coloration, ce fait est en accord du reste avec l'observation faite par nous, que les corps du groupe du benzsélénazole voient leur couleur s'approfondir si on alourdit l'atome d'azote hétérocyclique par formation de dérivés quaternaires alcoylhalogénés.

Nous n'avons pu isoler de sel correspondant à cette double fixation, par contre on obtient aisément en solution concentrée la cristallisation du chlorhydrate, en petits cristaux jaunes, et surtout du sulfate assez peu soluble, et qui forme de petites paillettes brillantes d'un jaune pâle, se décomposant au-dessus de 255°, l'analyse indique que l'on a un monosulfate.

$C_{13}H_{10}N_2Se$, SO_4H_2 = 370 : Tr. o/o : Se, 21,00. — Calc. : Se, 21,08.

L'acide sulfurique est, du reste, très facilement dosable en formant le sulfate de baryum, on obtient des résultats concordants.

L'impossibilité où nous nous sommes trouvés d'obtenir des sels doubles pourrait s'expliquer par le fait que la deuxième molécule d'acide doit être très mobile et s'éliminer d'elle-même au cours de la cristallisation du produit et des lavages à l'acétone destinés à enlever l'excès d'acide mouillant les cristaux.

Action de l'acide picrique. — Si on mélange une solution alcoolique concentrée bouillante du dérivé aminé avec la quantité correspondante d'acide picrique, également en solution alcoolique, on constate la formation immédiate d'un abondant précipité jaune foncé.

Le picrate ainsi obtenu étant presque insoluble dans l'alcool un épuisement à l'aide de ce solvant permet d'éliminer les impuretés qui pourraient l'accompagner, on obtient ainsi le produit pur, sous la forme d'une poudre jaune foncé finement cristalline se décomposant au-dessus de 200°.

L'analyse a permis de résoudre un problème de constitution, en effet, on pouvait avoir formation d'un mono ou d'un dipicrate par fixation sur un seul ou sur les deux atomes d'azote.

Anal. : Dipicrate, $C_{25}H_{16}O_{14}N_8Se$ = 731,39 : Tr. o/o, Se, 10,68. — Calc. : Se, 10,80.

On voit qu'il se forme effectivement un composé d'addition à deux molécules d'acide picrique, les deux groupes basiques peuvent donc réagir à la fois et cela confirme la vraisemblance de notre théorie de formation de sels à deux restes acides.

Formation du dérivé acétylé. — On chauffe au bain-marie dans un petit ballon 2 g. du dérivé aminé et 15 cm^3 d'anhydride acétique. Il y a d'abord dissolution, puis rapidement des cristaux se déposent, on maintient le chauffage 20 minutes, puis essore et recristallise dans l'acide acétique anhydre. On obtient ainsi 1,7 g. d'un produit cristallisé en aiguilles de couleur blanc jaunâtre fondant à 234°, son meil-

leur solvant est l'acide acétique qui, de plus, a l'avantage de ne pas risquer de provoquer une désacétylation partielle du produit au cours des recristallisations.

Anal. : $C_6H_4\langle^{Se}_{N}\rangle C - C_6H_4 - NH.CO.CH_3$, $C_{15}H_{12}N_2OSe = 315,21$: Tr. o/o : Se, 24,79. — Calc. : Se, 25,05.

Formation de dérivé acétylé a groupe quaternaire. — Nous avons essayé la réaction de l'iodure de méthyle sur le produit acétylé ; l'opération a été réalisée en tube scellé 7 heures à 100°-105°. On obtient ainsi un dérivé quaternaire jaune presque insoluble dans tous les solvants organiques, on a pu cependant le dissoudre sans décomposition dans l'acide acétique légèrement dilué.

On obtient par refroidissement des aiguilles jaunes, fondant à 238°-239° avec décomposition.

Anal. : Iodométhylate, $C_{16}H_{15}ON_2SeI = 457,16$: Tr. o/o : Se, 17,05. — Calc. : Se, 17,27.

L'action des bases minérales diluées ne donne aucun résultat intéressant, il y a résinification du produit.

Diazotation du paraaminophénylbenzsélénazole. — On prépare le diazo en dissolvant tout d'abord la base dans l'acide sulfurique concentré, puis on verse la solution dans de l'eau glacée additionnée de nitrite de soude, il se forme une solution jaune d'or de dérivé diazoïque.

Nous avons opéré la copulation de ce diazoïque, avec diverses molécules antagonistes, en vue de déterminer les propriétés tinctoriales des colorants obtenus, nous avons uniquement utilisé des corps portant des groupes, sulfonés ou autres, permettant la solubilité dans l'eau, les colorants solubles étant de beaucoup les plus intéressants dans le groupe des azoïques.

Pour chaque essai, nous avons opéré avec 0,5 g. d'un dérivé aminé dissous dans 2 cm³ d'acide sulfurique concentré et versé dans 50 cm³ d'eau glacée, on verse ensuite dans une solution du copulant, en quantité théorique plus un léger excès de 2 à 3 o/o dans 40 à 50 cm³ d'eau.

Il s'est trouvé que les produits obtenus se séparent facilement par addition de chlorure de sodium à leur solution.

Résultats. — I. — *Acide salicylique.* — Colorant brun rouge, teint en bain neutre : la laine en jaune franc, de même le coton et la rayonne acétate.

II. — *Acide chromotropique.* — Colorant bleu violacé, teint en bain neutre : la laine en violet, brun après chromatage ; le coton en violet ; la rayonne acétate en gris violet.

III. — *Acide J.* — Colorant rouge foncé, teint en bain neutre : le coton et la laine en rouge violacé ; la rayonne acétate en rose.

IV. — *Acide R.* — Colorant rouge, teint en bain neutre : le coton et la laine en rouge cerise. La rayonne acétate n'est pas teinte.

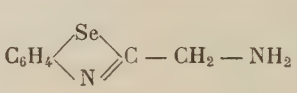
On voit que l'aminophénylbenzsélénazole donne des colorants remarquables par leur affinité, vis-à-vis des fibres végétales et artificielles puisqu'ils teignent aussi bien le coton que la laine et même la rayonne acétate, on voit de plus que l'affinité pour les fibres dépend aussi de la nature du composé avec lequel s'effectue la copulation puisque le dérivé obtenu avec l'acide R ne teint pas la rayonne acétate contrairement aux précédents.

Conclusion. — On voit que l'étude publiée par Marston et Bogert pouvait être complétée par quelques précisions, tant du point de vue des modes opératoires, que des propriétés et dérivés des composés obtenus.

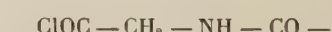
Le groupe aminogène du noyau phényle garde sa réactivité habituelle et on a vu que l'on peut en obtenir tous les dérivés normaux sans difficulté.

Notons également que le paraaminophénylbenzsélénazole présente une agressivité comparable à celle du dérivé nitré et cause de très désagréables démangeaisons s'il vient en contact avec la peau.

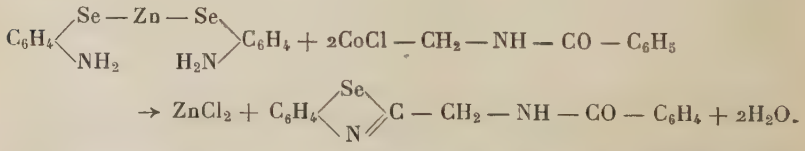
Essai de préparation du (benzsélénazolyl-2) aminométhane



Nous devions théoriquement arriver à ce composé à partir d'un chlorure d'acylglycocolle :



Nous avons choisi le benzoylglycocolle appelé aussi acide hippurique :



Le procédé indiqué par Fischer (1) nous a donné de bons résultats, on fait réagir le pentachlorure de phosphore dans le chlorure d'acétyle. Le chlorure de l'acide hippurique se présente sous la forme d'un solide blanc, inodore, émettant des fumées d'acide chlorhydrique à l'air humide.

Action sur le sel de zinc de l'aminosélénophénol. — Le milieu acétique s'est révélé très favorable à la réaction.

On empâte finement 20 g. de sel de zinc de l'aminosélénophénol avec une quantité suffisante d'acide acétique cristallisable pour obtenir une pâte claire, et on ajoute d'un seul coup 19 g. de chlorure d'acide, l'opération peut se faire avantageusement dans un simple bécher de pyrex ; on agite énergiquement et chauffe le mélange jusqu'à l'ébullition, le liquide brun obtenu est versé dans de l'eau glacée avec agitation énergique, et on laisse 12 heures au repos.

On obtient alors séparation d'un précipité amorphe d'aspect résineux, de couleur jaunâtre, qui est décanté et dissous dans le minimum d'alcool à 95° bouillant. acidulé par un peu d'acide chlorhydrique ce qui facilite la dissolution des impuretés résineuses.

Par refroidissement, on obtient un précipité cristallin, accompagné d'un peu de sélénium provenant sans doute d'une petite quantité de sel de zinc qui est décomposé sans réagir. On filtre, redissout dans l'alcool à 95° et filtre de nouveau la solution chaude, additionnée de noir animal, pour éliminer le sélénium déposé et les impuretés encore présentes. Par recristallisation dans l'alcool on obtient finalement 10,5 g. d'un composé blanc, en écailles d'aspect nacré.

Anal. : $C_6H_4\begin{cases}Se\\ N\end{cases}C-CH_2-NH-CO-C_6H_5$, $C_{15}H_{12}N_2OSe = 315,21$:

Tr. o/o : C, 56,73 ; H, 3,93 ; Se, 24,79. — Calc. : C, 57,15 ; H, 3,83 ; Se, 25,05.

Propriétés physiques. — L'analyse vérifie que l'on a bien le dérivé benzoylé attendu, il se présente sous forme de petits cristaux blancs inodores, en aiguilles ou paillettes. Il est soluble dans les solvants organiques et particulièrement dans l'alcool à 95° à chaud. Sa température de fusion est 163°.

Propriétés chimiques. — Il est facile de vérifier qualitativement que l'on a bien le produit attendu. En effet :

a) Il contient bien du sélénium (analyse).

b) Il contient des molécules d'acide benzoïque combiné, en effet, par chauffage de quelques cristaux avec un peu d'alcool et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré dans un tube à essai, puis pro-

(1) Fischer, *Ber. der chem. Gesells.*, 38, 612.

jection du liquide obtenu dans un excès d'eau froide, on perçoit nettement l'odeur caractéristique du benzoate d'éthyle.

c) Il contient un groupe NH_2 libre après saponification, caractérisé par production d'une carbylamine d'odeur repoussante, en chauffant quelques cristaux avec un peu de chloroforme et de potasse alcoolique dans un tube à essai.

Ces essais préliminaires rapides ayant vérifié les hypothèses faites sur la structure du composé, nous avons réalisé quelques dérivés caractéristiques.

Action de l'acide picrique. — On obtient facilement, en solution alcoolique, le picrate sous forme de belles aiguilles jaune d'or fondant à 143°.

Anal. : Picrate, $C_{21}H_{15}O_8N_5Se$ = 530,32 : Tr. o/o : Se, 14,71. — Calc. : Se, 14,89.

L'atome d'azote acylé n'a donc pas réagi, on a le composé d'addition normal à l'hétérocycle.

Action des halogénures d'alcoyle. — 3 g. du dérivé benzoylé sont chauffés avec 1 g. d'iodure d'éthyle, en tube scellé à 105° pendant 6 heures. Il y a dans le tube, après refroidissement, une masse brune résineuse qui est délayée dans un mélange d'alcool et d'éther, de façon à l'extraire sans dissoudre le dérivé quaternaire éventuellement formé. On filtre à la trompe et le résidu est repris par un mélange d'eau et d'alcool éthylique, où il se dissout facilement. Il est aisé de n'ajouter que la quantité d'eau minimum en couvrant d'abord le produit par 25 à 50 cm³ d'alcool à 95°, on porte à l'ébullition et on ajoute de l'eau goutte à goutte jusqu'à dissolution; un excès d'eau causerait une décomposition partielle.

Par refroidissement, on obtient un dépôt de cristaux que l'on purifie par une nouvelle cristallisation.

On obtient finalement 2,5 g. d'un corps blanc, cristallisé en aiguilles, soluble dans les solvants organiques étendus d'eau, insoluble dans tous les solvants non miscibles à l'eau en toutes proportions. Le produit se décompose vers 225°.

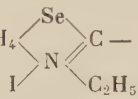
Si on en fait tomber quelques cristaux sur une goutte d'acide sulfurique concentré, on a décomposition du produit avec un dégagement de vapeurs d'iode et d'acide iodhydrique caractéristique des dérivés iodoalcoylés.

Anal. : C_6H_4(Se, C — CH_2 — NH — CO — C_6H_5, N, I, CH_3), $C_{16}H_{15}ON_2SeI$ = 457,17 : Tr. o/o : Se, 17,10. — Calc. : Se, 17,27.

On obtient dans les mêmes conditions avec un rendement équivalent le dérivé iodéthylé, sous forme d'aiguilles blanches que l'on

recristallise commodément dans un mélange d'eau et d'alcool méthylique. Il fond en se décomposant entre 137° et 140°. Comme son homologue inférieur, il est soluble dans l'eau à chaud avec décomposition.

L'action des bases ne donne que des résinifications quel que soit le mode d'application : en solution aqueuse, alcoolico-aqueuse, aquo-éthérée, avec milieu alcalin dilué ou concentré.



Anal. : C_6H_4 (Se, N, I) $C - CH_2 - NH - CO - C_6H_5$, $C_{17}H_{17}ON_2SeI = 471,19$:

Tr. o/o : Se, 16,59. — Calc. : Se, 16,76.

Essais de saponification. — Nous avons ensuite essayé de saponifier le dérivé benzoylé, de façon à obtenir l'amine libre. Nous devons indiquer de suite que le groupe benzoyle est fixé d'une façon si exceptionnellement solide que nous n'avons pu réussir.

a) *Essais en milieu acide.* — Le dérivé benzoylé se dissout en milieu acide chlorhydrique ou sulfurique à chaud, mais bien que nous ayons maintenu à ébullition 4 heures une solution chlorhydrique, il ne s'est pas produit de saponification, il y a seulement décomposition partielle avec léger dépôt de sélénium, et si on verse dans un excès d'eau alcaline glacée on ne trouve qu'une partie du dérivé benzoylé intact et un peu de résines, le reste est décomposé totalement avec formation d'aniline et d'acide benzoïque. Un essai en milieu sulfurique est également négatif : si on utilise de l'acide dilué, il ne se produit rien, si l'acide est concentré, on a une importante résinification et on ne peut retrouver en dehors de ces résines aucun produit différent du produit point de départ.

Nous avons tenté également l'hydrolyse en tube scellé à haute température, mais là encore on ne retrouve que le produit point de départ, avec une fraction décomposée d'autant plus importante que la température et la concentration en acide sont plus élevées.

Un essai d'hydrolyse a été réalisé en milieu alcoolique sulfurique, nous pensions ainsi éliminer l'acide benzoïque libéré, sous forme de benzoate d'éthyle. Ce composé se forme effectivement, mais on ne peut cependant pas récupérer l'amine cherchée.

b) *Essais en milieu alcalin.* — En milieu alcalin, la résinification est beaucoup plus intense et on n'obtient pratiquement qu'un produit jaune résineux, incristallisable ou si l'on est en milieu dilué, il ne se produit aucune réaction.

Conclusion. — On voit que la réaction du chlorure de l'acide hippurique s'effectue très normalement et on arrive au dérivé benzoylé attendu. Ce dernier possède les propriétés générales du cycle hétérogène benzsélénazolique mais se distingue par sa grande résistance à

l'hydrolyse. Il est probable que l'amine correspondante est assez instable, et cette particularité jointe à la grande résistance du dérivé benzoylé fait que la scission de ce groupe libère l'amine dans des conditions telles qu'elle doit se décomposer immédiatement.

Notons que les dérivés quaternaires obtenus ne sont pas colorés, ce qui vérifie bien que la coloration de ces composés est liée à la présence de doubles liaisons dans leur voisinage immédiat sur les substituants de l'hydrogène hétérocyclique.

CHAPITRE VIII

ÉTUDES DES SPECTRES D'ABSORPTION DANS L'ULTRA-VIOLET DE QUELQUES DÉRIVÉS DU BENZSÉLÉNAZOLE

On sait l'importance que les méthodes spectrographiques ont acquise en chimie organique aussi bien que dans les autres branches de la science. En chimie organique, les spectres d'absorption dans l'ultra-violet sont particulièrement intéressants car ils sont parfaitement caractéristiques d'un corps donné en petite quantité et ne nécessitent pas l'emploi d'un appareillage trop complexe.

Nous avons employé, au cours de cette étude, le matériel très pratique que M. le Recteur Donzelot possède dans son laboratoire et qu'il nous a très obligeamment permis d'utiliser.

M. le Professeur Courtot possède également un excellent spectrographe Jobin Yvon, mais la mise en application en est un peu moins rapide qu'avec l'appareil de M. Donzelot, c'est pourquoi nous avons préféré faire les mesures au laboratoire de chimie-physique.

Mode d'obtention et analyse des spectres. — Nous avons utilisé la méthode indiquée en détail dans la thèse de M. Mougenot [1], la source est un tube à hydrogène à parois de quartz, le spectrographe est de la marque anglaise Adam Hilger qui utilise un dispositif permettant de photographier d'un seul coup 7 spectres, l'un correspondant à la solution du corps étudié et les autres au solvant avec la même épaisseur et des intensités décroissantes en progression géométrique. La plaque est portée sur un chariot qui permet de la déplacer et de photographier 4 groupes de spectres, on peut ainsi, en prenant des temps de pose convenables, explorer toute la gamme des longueurs d'ondes accessibles à l'appareil.

La plaque est ensuite dépouillée à l'aide d'un microphotomètre, on

[1] Mougenot, *Thèse de Pharmacie Nancy*, 1936, 43.

compare très simplement pour une longueur d'onde donnée l'intensité incidente à l'émergente en examinant en quel point de la courbe de noircissement des 5 spectres du solvant on a équivalence au noircissement dû à la lumière de longueur d'onde examinée ayant traversé la solution.

Le coefficient d'extinction le plus usuel est celui dit d'extinction moléculaire, donné par la formule :

$$\log . \frac{I_0}{I} = \varepsilon cl.$$

Où I_0 est l'intensité incidente, I l'émergente, c la concentration de la solution, d'épaisseur l, en molécules-grammes, et ε le coefficient cherché.

Etude de quelques spectres. — Tous les corps étudiés ont été examinés en solution dans l'alcool à 95°, les plaques utilisées étaient des extra-minces Lumière étiquette bleue, les concentrations optima ont été déterminées empiriquement.

I. — Méthylbenzsélénazole. — On a utilisé une solution à la concentration de 0,000460 8 mol./litre réalisée par pesée et dilution, l'épaisseur de la cuve étant de 0,5 cm., $cl = 0{,}0002304$.

Les poses ont été respectivement pour les 4 séries de spectres de 1, 3, 9, 27 secondes. Les résultats obtenus sont les suivants :

λ (Å)	$100\frac{I}{I_0}$	log. ε	λ (Å	$100\frac{I}{I_0}$	log. ε
4 000	53,5	3,071	3 085	20,5	3,475
3 950	39	3,249	3 060	19,5	3,488
3 900	40	3,237	3 030	14	3,568
3 850	39	3,249	3 010	10	3,636
3 800	39	»	2 980	9,9	3,639
3 750	»	»	2 960	10,5	3,628
3 700	38	3,261	2 930	22	3,455
3 650	35	3,296	2 910	25	3,417
3 600	36	3,284	2 885	31	3,343
3 550	37	3,272	2 858	35	3,296
3 500	36	3,284	2 830	37	3,272
3 450	37	3,272	2 805	38,5	3,255
3 400	32	3,332	2 775	45	3,177
3 366	32	»	2 745	47	3,153
3 315	29	3,367	2 725	31	3,343
3 260	28,5	3,374	2 705	30	3,355
3 210	»	»	2 680	13	3,584
3 160	26	3,404	2 655	9	3,656
3 185	27	3,392	2 630	8	3,677
3 135	24,80	3,419	2 600	6	3,983
3 110	22,5	3,448	2 585	»	»

On trouvera la courbe du méthylbenzsélénazole en (III) sur le graphique ci-inclus, on note un faible maximum vers 3 980 Å, un maximum plus intense à 3 000, un minimum accusé étroit à 2 760.

La courbe est au total assez peu accidentée.

II. — Phénylbenzsélénazole. — On a opéré les enregistrements avec les mêmes données numériques de poses que dans le cas précédent, mais avec deux concentrations différentes :

a) Plaque III : C = 0,000469 ; I = 0,5 ; cl = 0,0002345.
b) Plaque IV : C = 0,0001566 ; I = 0,5 ; cl = 0,0000783.

Plaque	λ (Å)	$100\frac{I}{I_0}$	log. ε	Plaque	λ (Å)	$100\frac{I}{I_0}$	log. ε
III	4 000	85	2,478	IV	3 265	16	4,007
	3 950	85,5	2,462		3 210	14	4,037
	3 940	86,5	2,429		3 160	10	4,106
	3 900	90	2,290		3 110	7,2	4,163
	3 850	85	2,478		3 060	»	»
	3 820	81,5	2,578		3 010	6,5	4,180
	3 800	79	2,640		2 960	»	»
	3 750	77	2,684		2 910	7	4,168
	3 700	82	2,565		2 810	9	4,125
	3 650	85	2,478		2 760	13,5	4,045
	3 630	83,5	2,523		2 700	18	3,978
	3 600	78	2,662		2 650	25	3,885
	3 550	74	2,766		2 600	26	3,873
	3 500	65	2,901		2 555	27,5	3,854
	3 450	50	3,108		2 505	22	3,924
	3 400	42,5	3,199		2 450	19	3,964
IV	3 365	32	3,800		2 400	8	4,146
	3 320	23	3,912				

La courbe correspondante a été tracée en (I), elle présente un maximum peu intense vers 3 980 Å, un minimum peu intense à 3 900, un autre maximum faible à 3 760 suivi d'un minimum à 3 650. Une large région d'absorption maximum entre 3 340 et 2 800 avec point culminant à 3 000 Å. Enfin, on note un minimum faible à 2 560 Å.

III. Dibenzsélénazolyl-1,2 éthane. — On a encore utilisé les mêmes temps de pose et deux plaques :

a) Plaque IV : C = 0,00036 ; I = 0,1 ; cl = 0,000036.
b) Plaque V : C = 0,00036 ; I = 0,1 : cl = 0,000180.

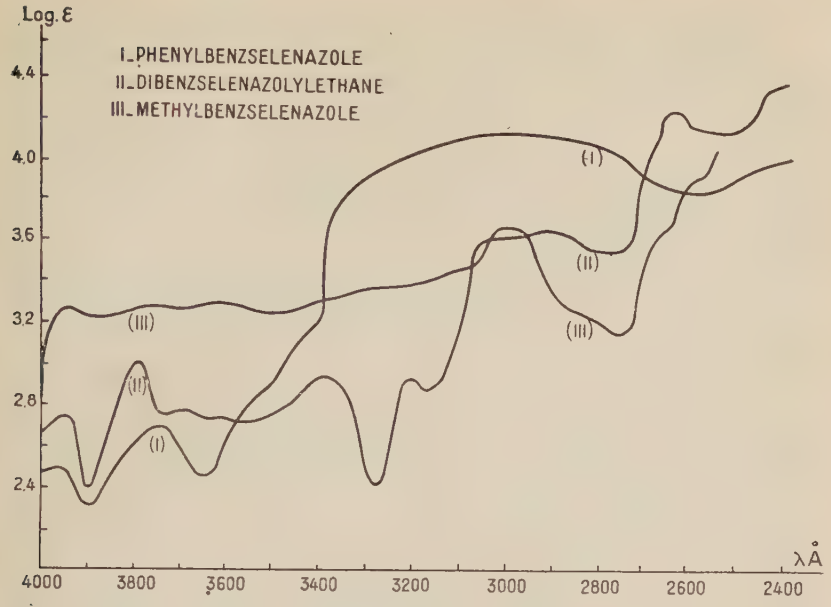


Fig. 1.

Plaque	λ (Å)	$100\frac{I}{I_0}$	log. ε	Plaque	λ (Å)	$100\frac{I}{I_0}$	log. ε
V	4 000	82,5	2,666	V	3 060	22,5	3,555
	3 950	80,4	2,720		3 035	21	3,575
	3 900	90	2,405		3 010	20	3,589
	3 850	79	2,754		2 960	18	3,616
	3 800	66	3,001		2 910	16	3,645
	3 750	78,5	2,766		2 860	21	3,575
	3 700	77,5	2,788		2 880	16	3,645
	3 650	80	2,731		2 840	22	3,562
	3 600	»	»		2 810	22,5	3,556
	3 550	81	2,706	IV	2 760	75	3,540
	3 500	80	2,731		2 705	42	4,019
	3 450	74	2,861		2 675	35	4,102
	3 400	65	3,017		2 655	22	4,261
	3 365	73	2,880		2 605	26	4,210
	3 310	78	2,777		2 590	29	4,174
	3 265	90	2,405		2 555	30	4,162
	3 210	73	2,880		2 500	28	4,186
	3 190	70	2,934		2 490	28	4,186
	3 160	75	2,841		2 455	20	4,288
	3 140	67	2,985		2 430	15	4,359
	3 110	57,5	3,125		2 405	14	4,375
	3 090	36	3,391				

La courbe correspondante a été tracée en (II), maximum faible vers 3 980, minimum à 3 900, maxima à 3 800 et 3 400, minimum étroit autour de 3 265, une bande maximum entre 3 080 et 2 900 et une bande étroite maximum entre 2 660 et 2 640.

Conclusion. — Nous avons étudié les spectres de trois composés, choisis dans trois classes différentes de dérivés du benzsélénazole de façon à examiner quelles sont les similitudes, s'il en existe, dans leurs spectres d'absorption.

On remarque que la bande faible 3 980 existe sur les trois spectres, c'est la seule bande commune, il existe aussi une région d'absorption maximum qui se retrouve sur les trois spectres dans la région voisine de 3 000 Å.

On observe de même que, toutes proportions gardées, les spectres du phénylbenzsélénazole et du dibenzsélénazolyléthane ont plus de similitude entre eux qu'avec le méthylbenzsélénazole ; en effet, on note une bande maximum à 3 980 et un minimum à 3 900, une bande du dibenzsélénazolyl éthane à 3 800 est très voisine de celle que le phénylbenzsélénazole possède vers 3 760.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Nous pouvons maintenant prendre une vue d'ensemble sur les divers points abordés pendant cette étude ; au cours de notre examen des dérivés du benzsélénazole, nous avons principalement :

1° Mis au point d'une façon qui peut être envisagée comme définitive la préparation du sel de zinc de l'orthoaminosélénophénol.

En effet :

a) La méthode ne nécessite pas un grand nombre de manipulations.

b) On peut la mettre en œuvre sans matériel compliqué ou coûteux.

c) On obtient facilement de bons rendements, indépendants de la quantité de produits mis en réaction.

Toutes ces raisons donnent une application industrielle très facile.

2° Nous avons vérifié que la théorie faite par nous sur la possibilité de préparation de dérivés quelconques du benzsélénazole à partir du sel de zinc de l'orthoaminosélénophénol et d'un chlorure d'acide est pratiquement vérifiée, à très peu d'exceptions près. Ces exceptions ne sont du reste pas dépourvues d'intérêt, spécialement en ce qui concerne le cas des dérivés halogénés dans la chaîne de l'acide acétique qui nous ont permis de constater la formation d'amides cycliques intéressantes.

De plus, cette méthode de synthèse n'a été appliquée par nous qu'à l'étude des dérivés 2 substitués qui constituaient l'objet de notre travail, mais il est vraisemblable qu'elle donnerait de bons résultats à la synthèse de dérivés du benzsélénazole substitués dans le noyau benzo, il suffirait de partir d'orthonitranilines substituées.

On pourrait probablement étudier aussi avec fruit les possibilités d'applications à la synthèse d'hétérocycles comportant un atome de soufre, de tellure ou d'un autre métalloïde au lieu et place du sélénium, les composés sulfurés de ce type ont été étudiés, mais il est possible que notre méthode de synthèse présente cependant certains avantages pour quelques-uns d'entre eux.

Nous avons synthétisé de multiples dérivés nouveaux du benzsélénazole et nous en avons étudié les propriétés les plus caractéristiques.

Dérivés du benzsélénazole. — Picrate ; Sulfate ; Bromhydrate ; Bromoéthylate ; Iodobutylate ; *o.o'*.diformyldiéthylaminodiphényldiséléniure.

Dérivés du méthylbenzsélénazole. — Picrate ; Sulfate ; Dérivé bromé ; Iodoéthylate ; Iodobutylate ; Picrates des dérivés éthyléniques éthylés et butylés à l'azote ; (benzsélénazolyl-2)-1 phényl-2 éthylène ; Picrate ; Iodoéthylate ; (benzsélénazolyl-2)-1 paranitrophényl-2 éthylène, picrate de ce produit ; (benzsélénazolyl-2)-1 paraméthoxyphényl-2 éthylène et son picrate ; Dérivé de condensation de l'iodoéthylate de méthylbenzsélénazole avec l'anhydride phtalique.

Ethylbenzsélénazole et dérivés. — Sulfate ; Picrate ; Iodoéthylate ; Picrate du dérivé éthylénique éthylé à l'azote.

Propylbenzsélénazole et dérivés. — Picrate ; Iodoéthylate.

Heptadécylbenzsélénazole.

Dérivés du phénylbenzsélénazole. — Picrate ; Chlorhydrate.

o.o'.dihexahydrobenzoylaminodiphényldiséléniure.

o.o'.dicamphanoylaminodiphényldiséléniure.

Benzylbenzsélénazole et dérivés. — Picrate ; Iodométhylate ; Iodoéthylate ; Dérivé éthylénique méthylé à l'azote ; *o.o'*.diphénylacétylaminodiphényldiséléniure.

Dibenzsélénazolyléthane et dérivés. — Picrate ; Sulfate ; Iodoéthylate.

Dibenzsélénazolylbutane et dérivés. — Picrate ; Sulfate ; *o.o'*.adipyldiaminodiphényldiséléniure.

Amides séléniées dérivant des acides chloracétique et dichloracétique.

Dérivés du paranitrophénylbenzsélénazole. — Iodoéthylate ; *o.o'*.diparanitrobenzoylaminodiphényldiséléniure.

Dérivés du parahydroxyphénylbenzsélénazole. — Picrate ; Iodométhylate ; Dérivé acétylé et son picrate ainsi que son iodométhylate.

Trihydroxyphénylbenzsélénazole et dérivés. — Dérivé triacétylé et son Iodométhylate ; Picrate du dérivé trihydroxylé ; Iodométhylate.

Triméthoxyphénylbenzsélénazole et dérivés. — Picrate ; Sulfate ; Iodométhylate.

Dérivés du paraaminophénylbenzsélénazole. — Sulfate ; Picrate ; Dérivé acétylé et son iodométhylate ; Colorants azoïques avec les acides R, J, chromotropique, salicylique.

Dérivé benzoylé du (benzsélénazolyl-2) aminométhane. — Picrate ; Iodométhylate ; Iodoéthylate.

On vérifie par exemple que tous ces dérivés, sauf de très rares exceptions, forment des picrates faciles à isoler et aussi des dérivés halogénoalcoylés à l'azote. Ces derniers présentant des colorations variées, à condition que l'on ait un substituant porteur de doubles liaisons conjuguées sur le carbone hétérocyclique.

Nous avons constaté que les dérivés aminés ou hydroxylés du phénylbenzsélénazole ont d'intéressantes propriétés tinctoriales mais l'application industrielle n'en est probablement guère possible à cause des prix de revient qui seraient beaucoup plus élevés que ceux des matières colorantes ordinaires.

On peut ainsi vérifier que les dérivés à chaîne courte présentent tous des odeurs désagréables, l'odeur s'atténue et devient plus fine si la chaîne augmente (éthyl et propylbenzsélénazole) et disparaît avec des substituants lourds (acétylhydroxyphénylbenzsélénazole), le phénylbenzsélénazole possède une faible odeur de rose s'il est chauffé, mais nous n'avons trouvé aucun autre dérivé ayant des propriétés odorantes au cours de notre étude.

Une propriété assez curieuse est aussi à noter dans le fait que les indices de réfraction décroissent dans la série des homologues supérieurs du benzsélénazole :

Benzsélénazole	$\alpha_D = 1{,}6826$
Méthylbenzsélénazole	$\alpha_D = 1{,}6532$
Ethyl	$\alpha_D = 1{,}6329$
Propyl.	$\alpha_D = 1{,}6079$

Cette particularité s'explique sans doute par le fait que la concentration en sélénium dans la molécule décroît au fur et à mesure de l'alourdissement des chaînes carbonées.

Enfin, nous signalerons que les corps étudiés, sauf le paraaminophénylbenzsélénazole, ne présentent aucune fluorescence à la lumière de Wood.

LIVRES NOUVEAUX

Précis de Chimie organique de Victor Grignard, publié par les soins de Roger Grignard, Ingénieur-Chimiste E. C. I. L. et Jean Colonge, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Lyon. Un volume de 896 pages. Prix : 2 600 fr. Masson et Cie, éditeurs, 120, Bd Saint-Germain, Paris (6e).

C'est en 1937, deux années après la mort de Victor Grignard, que parut la première édition du *Précis de Chimie organique,* œuvre posthume due à la piété de son fils et à la reconnaissance d'un de ses élèves. Le succès de cette première édition a nécessité une deuxième, puis une troisième édition entièrement refondue et mise à jour.

L'ouvrage se présente sous la forme d'un cours de Chimie organique classique où, après les généralités indispensables, les auteurs traitent les principales fonctions : hydrocarbures, dérivés halogénés, composés organo-métalliques, fonction alcool, fonction phénol, thioalcools et thiophénols, fonction aldéhyde, fonction cétone, glucides, fonction cétène, fonction acide, fonction amine, enchaînements carbone-azote non saturés, enchaînements azotés, fonction amide, protides, composés organiques du silicium, cycles hétérogènes.

Cette troisième édition du *Précis de Chimie organique* présente sur la précédente d'heureuses additions : synthèses des cétones à grands cycles, quinones naphtaléniques, acides aldéhydiques, composés organiques du silicium et les silicones qui en dérivent, etc.

Après les différents chapitres rationnellement exposés, les corps essentiels tête de série ou ayant d'importantes applications sont décrits en caractères différents, ce qui permet une lecture particulièrement aisée.

Il convient de signaler, ce qui n'est que trop rarement mentionné dans un livre didactique, que les principaux travaux peuvent être situés dans le temps par une date accompagnant le nom des auteurs.

A la fin de l'ouvrage, dans un appendice, les auteurs résument en

un index fort utile les méthodes générales de la Chimie organique : cette classification avec renvois dans le texte de l'ouvrage sera certainement fort appréciée.

Une bibliographie restreinte permet au lecteur de trouver une étude d'ensemble sur de nombreuses questions et ainsi de se documenter d'une manière plus complète s'il le désire.

On peut regretter toutefois que les auteurs aient délibérément écarté les théories modernes électroniques en voulant peut-être trop respecter l'enseignement de Victor Grignard : il eût été peut-être facile de concilier leur point de vue avec celui du lecteur « avide d'apprendre et de comprendre » en indiquant par exemple des articles ou des ouvrages où la notion de mésomérie est exposée.

Cette légère critique mise à part, il n'est pas douteux que le nouveau *Précis de Chimie organique* rencontrera auprès des étudiants et des chimistes organiciens le succès de ses éditions antérieures.

La librairie Masson a édité cet ouvrage avec le soin particulier de toutes ses publications scientifiques et n'a pas hésité à reproduire une magnifique photographie de Victor Grignard ainsi que l'extrait du cahier de laboratoire relatant la première préparation d'un organomagnésien.

A. Willemart.

Les dérivés chimiques du caoutchouc naturel, par J. Le Bras et A. Delalande. Préface de J. Duclaux. Un volume broché, 485 pages, 47 figures. Dunod et Cie, 92, rue Bonaparte, Paris, (6e).

Ecrit par deux spécialistes réputés appartenant à l'Institut français du caoutchouc, ce livre vient compléter la collection « Matériaux de synthèse » publiée sous la direction de P. Piganiol. Il n'est pas douteux qu'il sera accueilli avec la même faveur que les ouvrages précédents car il apporte de très précieux renseignements dans un domaine dont l'intérêt n'est pas à souligner et dans lequel bien souvent les informations sont difficiles à trouver. Le premier chapitre traite de l'origine, de la constitution et des propriétés chimiques du caoutchouc, notamment de sa vulcanisation, puis les auteurs passent à l'examen des dérivés halogénés : caoutchoucs chlorés aux nombreuses applications, caoutchoucs bromés, iodés et fluorés. Le troisième chapitre étudie les dérivés hydrohalogénés, principalement le caoutchouc chlorhydraté. Les caoutchoucs hydrogénés et les caoutchoucs oxydés font l'objet des chapitres suivants et mettent en évidence des applications nombreuses. Puis viennent les caoutchoucs cyclisés servant comme colles, comme poudres à mouler, comme produits de revête-

ment, d'imperméabilisation et d'isolement. Enfin un dernier chapitre traite des caoutchoucs modifiés par union à divers composés chimiques notamment aux résines synthétiques. De très nombreuses références sont données dans ce livre ainsi que l'adresse de fabricants de dérivés du caoutchouc. Une table des matières alphabétique complète heureusement ce livre.

G. C.

Fundamental Principles and Processes of Pharmacy, par Burlage, Burt, Lee and Rising. Un vol. 21 × 14 cm., 651 pages, 2e édition, 1949. Edit. : Mc Graw-Hill Book Company, Inc. New-York, Toronto, London.

Quatre professeurs américains ont écrit cet ouvrage dans le but de familiariser le débutant avec les sujets professionnels qui seront ensuite développés dans l'enseignement. Ils dressent donc un tableau de la mission du pharmacien au service de la santé publique, de ses exigences, des opérations qu'il pratique couramment. Cet exposé peut déterminer des vocations ou au contraire en écarter les inaptes ; une telle sélection est utile à la fois aux intérêts de l'étudiant et de la profession, en même temps qu'elle contribue au bien-être du public : aussi, les auteurs déclarent-ils dans leur préface que leurs efforts ont été dirigés dans ce dessein.

Dès lors, le plan est établi comme suit. Bref historique du développement de la pharmacie, principes de son exercice, sciences de base et sciences appliquées nécessaires en vue de l'unification des études dans toutes les écoles, emplois divers des pharmaciens, littérature pharmaceutique, constituent les premiers chapitres de cette vue d'ensemble sur la profession qui forme environ le cinquième de l'ouvrage.

Le reste est principalement consacré à ce que l'on désigne en France sous le nom d'opérations pharmaceutiques, encadrées des notions théoriques correspondantes : techniques générales métrologiques : production de la chaleur, son contrôle et ses multiples applications ; étude des solutions, des colloïdes, des émulsions ; procédés de division, d'extraction, de séparation des drogues et leur conservation ; précipitation, cristallisation, etc... A la fin, un aperçu est donné sur les grandes classes de produits naturels utilisés en pharmacie.

La bibliographie est formée presque uniquement de sources américaines et cette seconde édition a été mise à jour avec la pharma-

copée XIII et le formulaire national VIII actuellement en usage aux Etats-Unis.

En appendice se trouvent deux listes : l'une d'un choix de livres en vue de constituer la bibliothèque du pharmacien ; l'autre, assez originale, d'une quarantaine de films de 16 mm., d'une durée de projection de 5 à 50 minutes, certains sonores et se rapportant aux sujets traités, avec indication des producteurs : ce dernier appendice figure sous le titre « visual aids ».

R. Delaby.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1950, 2e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1101, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566), LAVAL, N° 2124. — 4-1950.

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS D'UN POLYAMIDE HYDROXYLÉ

LE POLYHEXAMÉTHYLÈNE $\alpha\alpha'$ DIHYDROXYADIPAMIDE

Par G. BEAUVALET

I. — INTRODUCTION

La chimie macromoléculaire a pris une extension toute particulière dans le domaine des polyamides par suite de leurs propriétés remarquables.

Les recherches théoriques effectuées sur ces polymères sont d'ailleurs beaucoup moins nombreuses que les études industrielles du fait des difficultés rencontrées dans la préparation des monomères : diacides et diamines à fonctions en bout de chaînes, ω aminoacides à longs squelettes carbonés.

Les premiers travaux, dus à W. H. Carothers et ses collaborateurs (16, 17) de la Société E. I. Du Pont de Nemours, ont été publiés depuis 1931 dans une série d'articles et de brevets qui constituent une mise au point approfondie des propriétés physiques et de la structure de ces composés en marge des procédés industriels de fabrication et des domaines possibles d'utilisation.

D'autres auteurs (5, 12, 13, 15, 18, 24, 29, 30) ont entrepris depuis des études parallèles et ils ont mis l'accent sur la cristallinité remarquable de ces produits révélée par l'examen des clichés de diffraction de rayons X.

La répartition des dimensions des macromolécules a également été étudiée en fractionnant les polymères et en mesurant les masses moléculaires des fractions par viscosimétrie, dosage des groupes terminaux (32, 33) ou osmométrie (2).

Des recherches particulières (21) ont donné l'explication de l'allongement plastique considérable des fibres sous un effort de traction, tandis que P. Chevenard et G. Champetier (23) ont élucidé le mécanisme de déformation élastique du Nylon étiré.

L'action très importante des interactions hydrogène dans ces composés apparaît dans l'étude de toutes leurs propriétés : le rôle joué par ces interactions a été directement montré par l'influence de leur suppression partielle ou totale dans les copolymérisats de motifs de longueurs différentes, ou par remplacement de l'atome d'hydrogène actif par un radical méthyle (3, 4).

La cellulose est, d'autre part, une substance macromoléculaire dont les propriétés mécaniques remarquables sont également attribuées à la cohésion cristalline qu'apporte l'existence d'interactions hydrogène puissantes entre fonctions oxhydrile (20).

La présence de ces fonctions est à l'origine d'un ensemble de propriétés physiques et chimiques qui ont permis le développement très important des applications des dérivés de ce composé macromoléculaire naturel.

Ce travail a été entrepris dans l'espoir d'obtenir un composé macromoléculaire participant des propriétés des polyamides et des polymères hydroxylés comme la cellulose, à partir de monomères susceptibles de former des chaînes polyamidiques hydroxylées.

On relève dans la littérature quelques tentatives dans cette voie (27, 28).

Les monomères choisis sont l'hexaméthylène diamine et l'acide $\alpha\alpha'$ dihydroxyadipique dont la préparation et la purification ont été assez délicates.

La polycondensation du sel d'ammonium qu'ils donnent a montré tout d'abord que la réactivité des fonctions des amines primaires est très supérieure à celle des fonctions oxhydrile; il est en effet possible d'obtenir une chaîne polyamidique macromoléculaire sans qu'aucun oxhydrile ne soit pratiquement estérifié.

L'étude de la réaction a ensuite permis d'en comprendre le mécanisme plus complexe que la simple formation des polyamides habituels, du fait de l'apparition de ponts étheroxyde par déshydratation des oxhydriles entre eux. Cette réticulation très lente des chaînes apporte au polymère évolué un caractère très particulier de résine thermodurcissable.

La forme et la dimension des molécules ont été déterminées par osmométrie et dosage des groupes terminaux tandis que la microstructure a pu être calculée à partir des clichés de diffraction de rayons X qu'ont fournis des fibres étirées bien cristallisées. L'existence des liaisons hydrogène entre fonctions amide et entre oxhydriles apparaît alors avec une remarquable netteté.

Une troisième partie comprend l'étude des propriétés du polymère obtenu, tout particulièrement des propriétés mécaniques, très intéressantes et susceptibles d'améliorations diverses suivant les traitements auxquels les fibres sont soumises.

II. — PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES (1)

Le monomère utilisé est le sel d'hexaméthylène diamine de l'acide $\alpha\alpha'$ dihydroxyadipique.

Ce diacide a été préparé à partir d'acide adipique par la chaîne de réactions suivante (14) :

$$CO_2H - (CH_2)_4 - CO_2H + {}_2SOCl_2 \rightarrow COCl - (CH_2)_4 - COCl + {}_2SO_2\uparrow + {}_2Cl_2\uparrow$$

$$COCl - CH_2 - (CH_2)_2 - CH_2 - COCl + {}_2Br_2 \rightarrow COCl - CHBr - (CH_2)_2 - CHBr - COCl + {}_2BrH\uparrow$$

$$COCl - CHBr - (CH_2)_2 - CHBr - COCl + {}_2H_2O \rightarrow CO_2H - CHBr - (CH_2)_2 - CHBr - CO_2H\downarrow + {}_2ClH$$

$$CO_2H - CHBr - (CH_2)_2 - CHBr - CO_2H + {}_4KOH \rightarrow CO_2K - CHOH - (CH_2)_2 - CHOH - CO_2K + {}_2BrK + {}_2H_2O$$

$$(CH_2 - CHOH - CO_2K)_2 + SO_4Cu \rightarrow (CH_2 - CHOH - CO_2)_2Cu\downarrow + SO_4K_2$$

$$(CH_2 - CHOH - CO_2)_2Cu + SH_2 \rightarrow CO_2H - CHOH - (CH_2)_2 - CHOH - CO_2H + SCu\downarrow$$

L'acide est isolé par évaporation de sa solution, séché très soigneusement et purifié par dissolution dans le dioxane et cristallisation. L'acide purifié, dissous dans le méthanol, est mélangé en proportion stœchiométrique avec une solution méthylique de la diamine. Le sel ammonium cristallise par refroidissement.

III. — ÉTUDE DE LA CONDENSATION

Le chauffage du sel ammonium, à température comprise entre 175° et 220°, donne une réaction de polycondensation avec dégagement de vapeur d'eau et formation d'un composé macromoléculaire, le polyhexaméthylène dihydroxy $\alpha\alpha'$ adipamide.

A. — Formation de polyamide

L'étude des spectres d'absorption dans l'infra-rouge et des spectres de diffraction des rayons X permet de montrer la formation d'enchaînements réguliers par des liaisons amide à l'exclusion des fonctions ester, et la présence de fonctions oxhydrile libres le long des chaînes macromoléculaires.

---

(1) Pour l'exposé complet des paragraphes II et III, voir (7).

B. — Existence de liaisons hydrogène

L'étude détaillée de la microstructure corroborée par la mesure des propriétés mécaniques des fibres a révélé l'existence de liaisons hydrogène puissantes, entre groupes amide et également entre fonctions oxhydrile.

C. — Formation de ponts étheroxyde

Cependant la mesure de la conductibilité électrique du milieu, au cours de la polycondensation, fait apparaître une croissance indéfinie de la dimension des molécules, alors que celles d'un polyamide linéaire non hydroxylé tendent toujours vers une limite. Le dégagement d'eau anormalement élevé pendant la réaction suggère, en outre, l'entrée en réaction d'une partie des oxhydriles libres pour former des ponts étheroxyde entre les chaînes.

D. — Evolution de la réaction

Le traitement de recuit du produit, à température inférieure à son point de ramollissement, provoque simultanément l'évolution de l'arrangement des chaînes macromoléculaires qui s'ordonnent plus régulièrement et la déshydratation des oxhydriles, ainsi que le mettent en évidence les propriétés mécaniques, la diffraction des rayons X, la solubilité, le point de ramollissement, etc... Toutefois la réticulation des chaînes est beaucoup moins rapide que le réarrangement des macromolécules et le développement des liaisons hydrogène dans le polymère ; mais un chauffage à température plus élevée accélère beaucoup la réaction chimique de réticulation par ponts étheroxyde et peut conduire très rapidement à un gel tridimensionnel insoluble.

IV. — STRUCTURE

Les propriétés d'un corps dépendent de sa structure moléculaire. Quelques propriétés très particulières permettent d'accéder quantitativement à cette structure, elles font l'objet de techniques spéciales qui seront décrites d'abord. Seules les particularités de structure que révèle l'étude des propriétés mécaniques seront exposées avec ces dernières dans le chapitre suivant.

La *constitution macromoléculaire* caractérisée par le nombre de monomères, qui forment une macromolécule et la régularité du mode de leur enchaînement, est surtout régie par les conditions de la

réaction de polymérisation et il est possible d'influer de façon très importante sur l'architecture des chaînes macromoléculaires en agissant sur elles.

La *structure cristalline* qui impose le caractère de fibre ou d'élastomère d'une substance macromoléculaire dépend presque uniquement de la structure du monomère. Les forces d'attraction secondaires sont fonction de la nature chimique des groupes fonctionnels du motif et la facilité de leur établissement dépend de sa configuration géométrique. Cette dernière se révèle en effet aussi importante que sa nature chimique.

Enfin, la *structure chimique* du monomère intervient à peu près seule pour déterminer les propriétés chimiques du haut polymère. Il faut remarquer cependant que la configuration géométrique du polymère, en particulier lorsqu'il est cristallin, peut modifier la réactivité des fonctions chimiques qu'il contient, en diminuant leur accessibilité aux réactifs extérieurs.

A. — Constitution macromoléculaire

Les macromolécules de ce polymère sont de longues chaînes reliées entre elles par quelques ponts covalents ; il reste à préciser leur masse, la longueur des chaînes principales et le degré de la réticulation.

I. — Dimension des macromolécules. Mesure de masse macromoléculaire. — Un caractère général de tous les hauts polymères est que leurs macromolécules ne sont pas identiques, mais diffèrent les unes des autres par le nombre de motifs monomères qui les forment, c'est-à-dire par leur masse. Un haut polymère qui contient une grande diversité de macromolécules homologues est dit *polymoléculaire* et il est caractérisé par la répartition de ses macromolécules en fonction de leur masse moléculaire.

En supposant que l'on puisse séparer le polymère en fractions contenant chacune une espèce moléculaire définie, deux courbes de répartition différentes sont obtenues en portant soit le nombre de molécules, soit la masse de substance contenue dans chaque fraction en fonction de la masse moléculaire de cette fraction (9).

A ces courbes de répartition correspondent différentes moyennes des masses moléculaires et les procédés de mesure fournissent chacun un type déterminé de moyenne de masses moléculaires du polymère considéré.

Les méthodes employées dans cette étude donnent le même type de moyenne appelé *masse moléculaire moyenne en nombre* $\overline{M}_n$, car il est tenu compte des molécules de chaque masse suivant le nombre de ces macromolécules existant dans un poids donné de polymère.

Mesure de la masse moléculaire par pression osmotique. — 1) *Principe.* — La mesure de la masse moléculaire moyenne d'une substance par pression osmotique est basée sur la loi de Vant Hoff :

$$PV = RT \quad \text{ou} \quad P = \frac{RTc}{M}$$

pour des solutions diluées de petites molécules où P est la pression osmotique, V le volume occupé par une molécule de soluté, c la concentration par unité de volume et M la masse moléculaire. T est la température absolue et R la constante des gaz parfaits.

L'équation de Van der Waals applicable à ces solutions montre que la relation $\frac{P}{c}$ en fonction de c est linéaire, ce qui permet l'extrapolation à concentration nulle de la courbe expérimentale construite à partir des mesures de pression osmotique des solutions dans un même solvant, pour diverses concentrations.

Pour des solutions de macromolécules, la loi est modifiée par des termes supplémentaires : $P = Ac + Bc^2$, mais l'extrapolation de $\frac{P}{c}$ est encore linéaire.

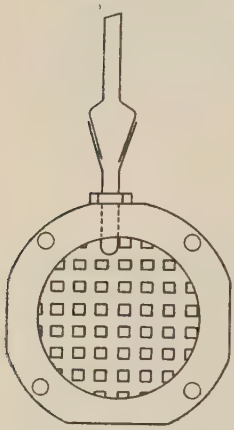


Fig. 1.

2) *Appareil* (fig. 1). — L'appareil de mesure mis au point par R. Aelion (2) est un osmomètre métallique à membrane plan vertical dérivé de l'appareil proposé par Flory (26). Deux capillaires en verre de même diamètre permettent de lire au cathétomètre la différence de niveau à l'équilibre entre le solvant et la solution.

L'étanchéité du joint verre métal est assurée sans aucune substance de collage par rétraction thermique de la partie femelle métallique sur le cône de verre, soigneusement rodé au préalable sur la partie métallique elle-même.

3) *Thermostat.* — La température de la cuve rectangulaire en verre du thermostat est maintenue constante à 1/100 de degré près grâce au dispositif très simple suivant :

Le thermomètre régulateur à mercure, sensible au 1/10 de degré environ, est placé très près de la source de chaleur commandée par le régulateur; de cette façon, la période d'un cycle de température (chauffage et refroidissement) est réduite à quelques dizaines de secondes, les petites quantités de chaleur périodiquement dégagées de cette manière sont réparties dans l'ensemble de la cuve par une bonne

agitation mécanique. Les variations de température instantanées sont alors tout à fait négligeables et seules les modifications de la température ambiante influent légèrement sur la régularité de la température du thermostat; la précision de la température obtenue est limitée par l'inertie calorifique de la source de chaleur et du thermomètre régulateur.

Une variation maximum de 2/100 de degré a été observée sur une période de marche d'un mois : $t = 24°95 \pm 0{,}01$.

4) *Membranes.* — Des membranes très serrées ont été préparées à partir de collodion de nitrocellulose suivant la méthode proposée par R. Aelion (2).

5) *Technique.* — Remplissage des osmomètres.

L'osmomètre étant monté, on introduit dans les tubes de verre de l'appareil des capillaires de verre étiré aussi gros que possible, surmontés de petits réservoirs destinés à recevoir les liqueurs de remplissage.

Il est indispensable d'introduire les capillaires secs dans les tubes osmométriques et ils ne doivent pas être retirés avant le remplissage complet, car l'espace entre le capillaire et le tube doit permettre à l'air contenu dans l'osmomètre de s'échapper librement. L'écoulement s'arrête si du liquide vient à s'introduire dans cet espace annulaire.

L'équilibre doit être atteint par diffusion d'une quantité de liquide assez faible pour pouvoir négliger la variation de concentration qui en résulte. Il faut donc choisir le capillaire de plus fort débit pour l'introduction de la solution, car la membrane se déforme dès le remplissage et il faut lui donner dès le début de la mesure une position voisine de celle qu'elle doit avoir à l'équilibre.

Les mesures de pression osmotique ont été réalisées sur des solutions du polymère hydroxylé dans le métacrésol à des concentrations de 1 à 4 g./litre.

6) *Résultats.* — L'équilibre osmotique a été très lent à s'établir avec les membranes utilisées, l'ordonnée à l'origine de la courbe P/c en fonction de c a pour valeur 1,20 (fig. 2), la pression étant exprimée en kg./cm² et la concentration en g./litre.

Dans ce système : $R = 0{,}08207$ et la masse moléculaire moyenne en nombre est donnée par la relation :

$$\overline{M_n} = 0{,}08207 \times 297{,}95 \times \frac{c}{P}$$

$$\boxed{\overline{M_n} = 20\,000 \pm 1\,000}$$

Le degré de polymérisation correspondant est :

$$\overline{DP}_n = 78$$

sachant que la masse du motif monomère a pour valeur : $M_0 = 258$.

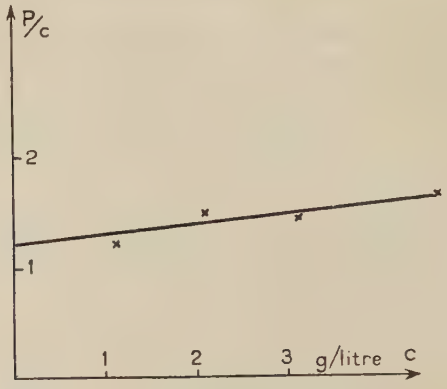


Fig. 2.

II. — Dimension des chaînes, titrage des groupes terminaux. — Le titrage des groupes terminaux exige que ceux-ci possèdent des propriétés chimiques particulières qui les différencient très nettement des autres fonctions chimiques réparties le long des chaînes.

Les extrémités des chaînes de polyamides portent des radicaux carboxyle ou amine primaires, fonctions actives des derniers monomères fixés sur les extrémités, et ces fonctions sont titrables par acidimétrie.

Cependant, le nombre de groupes à doser étant très faible vis-à-vis de la masse de substance, il est préférable d'adopter une méthode conductimétrique de dosage, comme l'a fait J. E. Waltz (34). La conductibilité d'une solution d'ions varie linéairement avec leur concentration et l'apparition ou l'arrêt d'une réaction chimique se traduit par une variation de pente sur le diagramme obtenu en portant la conductibilité de la solution en fonction de la quantité de réactif ajouté. Dans cette méthode, le moment où le réactif a consommé exactement la totalité des fonctions à doser et commence à être ajouté en excès n'est pas le seul point important, car tous les points du dosage concourent à déterminer les droites dont le point d'intersection fournit la valeur cherchée.

Il existe une difficulté technique importante qu'il n'a pas été possible de résoudre. Le nombre de solvants des polyamides est très restreint et il est très difficile de trouver un milieu convenable pour

les mesures d'acidité. Le mélange phénol-alcool convient bien comme solvant pour le dosage des radicaux amine libres dans le polymère, par un acide titré, mais il ne peut convenir pour le dosage des fonctions carboxyle, car il se forme des phénates en présence de soude. Aucun autre solvant ne convient et il a été nécessaire d'employer une autre méthode.

Le monomère mis en œuvre est le sel d'ammonium du diacide et de la diamine purifié soigneusement par cristallisation. Il est certain que ce sel initial contient un nombre identique de groupes acide et amine. Ceci a été vérifié aisément par titrage des groupes acide et amine dans l'eau (où le monomère est soluble).

Durant la polycondensation, quelques molécules actives peuvent être entraînées avec l'eau produite, mais elles sont obligatoirement retenues en même temps que celle-ci dans le piège à air liquide placé à cet effet dans le circuit des gaz. Il est possible de les doser dans l'eau recueillie et d'effectuer une correction en conséquence.

Cette correction permettra de déduire du nombre de groupes amine libres dosés dans le polymère le nombre de groupes acide libres qui s'y trouvent.

1) *Appareil.* — La mesure doit être effectuée en courant alternatif pour éviter des phénomènes de transport d'ions qui faussent les résultats.

Comme il suffit de faire des mesures relatives de conductivité, la jauge conductimétrique utilisée n'a pas besoin d'être étalonnée. Elle est reliée à un pont de Kohlraush et l'équilibre est apprécié avec un galvanomètre à cadre mobile monté avec un redresseur de courant, cette méthode étant plus précise que l'écoute du son à l'aide d'un récepteur téléphonique pour la fréquence utilisée.

2) *Technique.* — Ce montage permet d'obtenir une très bonne précision à la condition d'apprécier l'équilibre du pont en prenant la moyenne des deux valeurs de résistance qui donnent une même déviation du galvanomètre et situées de part et d'autre du minimum de déviation, difficile à déterminer directement avec exactitude.

2 g. environ de polymère sont dissous dans 100 cm^3 d'une solution de 75 parties de phénol pour 25 parties d'alcool. On ajoute au moment du titrage 25 cm^3 d'eau et titre avec une solution décinormale d'acide chlorhydrique ajoutée à la microburette.

3) *Résultats.* — Le nombre total des groupes terminaux qui permet de calculer le nombre de chaînes est la somme des fonctions amine et carboxyle. Comme les fonctions amine ont seules pu être dosées, le nombre de fonctions acide doit être déduit de la différence existant entre les fonctions acide et amine libres dans le polymère ; cette différence, due à un entraînement inégal des deux monomères avec

l'eau dégagée, est obtenue en dosant ceux-ci successivement grâce à un titrage en retour.

Les groupes carboxyle sont dosés par une solution titrée de soude, puis les fonctions amine sont dosées en retour par un acide titré. Les ions hydrogène sont en effet beaucoup plus mobiles que tous les autres et il est possible de déceler avec précision un changement de

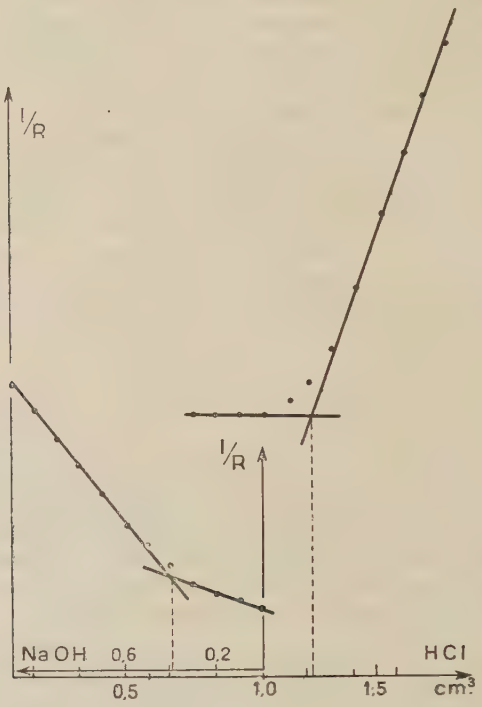


Fig. 3.

pente dû à leur apparition, malgré la présence d'une grande quantité de sel dissous (fig. 3).

Pour 7,523 g. de polymère, il s'est échappé du milieu réactionnel :

$0{,}0216.10^{-3}$ équivalents grammes acide,

$0{,}0092.10^{-3}$ équivalents grammes amine,

ce qui fait un excès de $0{,}0124\ 10^{-3}$ groupes acide volatilisés pendant la réaction. Le polymère doit donc contenir un excès de $0{,}0124.10^{-3}$ groupes amine.

Le dosage des groupes amine libres dans le polymère est effectué sur 2,3453 g, quantité qui contient un excès de 0,0039 groupes amine sur les groupes acide.

Les conductibilités déduites des mesures de résistance permettent de tracer la courbe (fig. 4).

Le diagramme n'apparaît pas comme formé de deux droites se coupant sous un angle net. Il permet cependant de connaître ces droites avec précision et en particulier d'apprécier leur point d'intersection dont l'abscisse détermine la quantité de solution titrée neutralisant exactement les fonctions à doser.

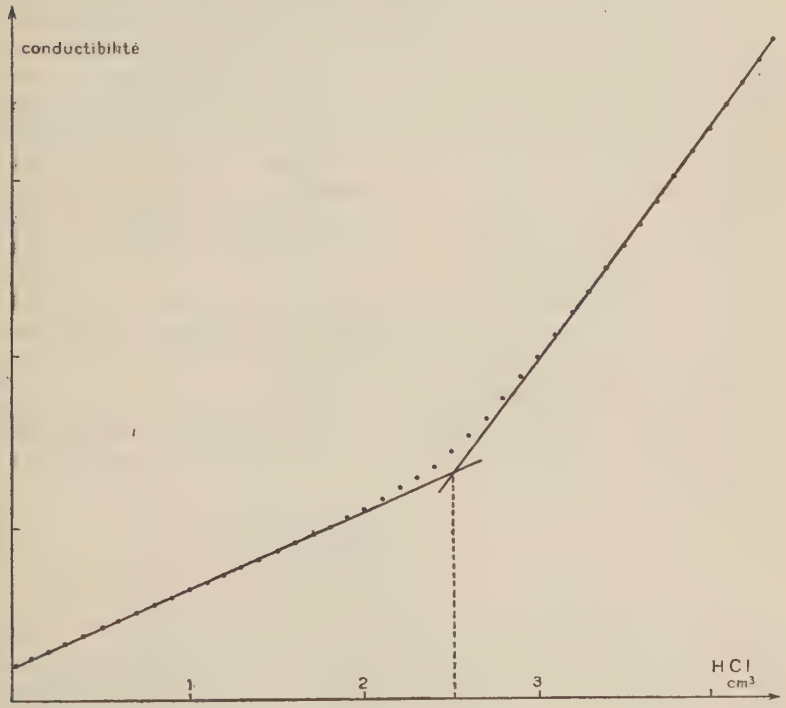


Fig. 4.

2,52 cm³ de ClH de normalité 0,1027 correspondent à $0{,}2588.10^{-3}$ équivalents grammes d'amine et le nombre d'équivalents acide est $(0{,}2588 - 0{,}0039).10^{-3}$. Le nombre des chaînes est moitié du nombre total de groupes terminaux.

Ces chaînes sont de différentes longueurs et en divisant la masse du polymère par le nombre de chaînes exprimé en équivalents grammes, on obtient une « masse moléculaire moyenne » en nombre

$$\overline{M} = 9\,000$$

de ces chaînes analogue à la masse moléculaire moyenne en nombre définie pour les molécules du polymère.

De même, correspondant au « degré de polymérisation moyen » en nombre des macromolécules il est possible de calculer le nombre moyen de motifs monomères par chaîne : $\overline{N} = 35$.

III. — Ponts entre chaînes. Degré de réticulation. — La connaissance du degré de polymérisation moyen des macromolécules et du nombre moyen de motifs monomères par chaîne permet d'atteindre le nombre moyen de chaînes reliées entre elles pour former une macromolécule, et par suite le nombre de ponts étheroxyde dans une macromolécule, puisqu'il faut $n - 1$ ponts pour unir n chaînes entre elles en supposant qu'il n'existe jamais qu'un pont entre deux mêmes chaînes. Il apparaît qu'une moyenne de deux ponts par chaîne conduit déjà à un réseau tridimensionnel infini ; en pratique, on atteint le gel insoluble pour une valeur à peine supérieure à ce chiffre car la probabilité d'union de deux mêmes chaînes par plusieurs ponts est assez faible.

Pour l'essai correspondant à un stade de polycondensation normal, pour lequel les mesures ont été faites, il existe en moyenne 2,2 chaînes soit 1,2 pont par macromolécule ; ce qui correspond à peu près à 1,1 pont par chaîne.

Ceci montre combien la réaction d'éthérification est encore à un stade peu avancé alors que le produit présente déjà des caractéristiques mécaniques élevées.

B. — Structure cristalline (8)

La détermination de la structure cristalline d'un composé comprend deux parties distinctes. Il faut d'abord déterminer le système cristallin dans lequel se classe le produit et calculer ses paramètres, puis situer ensuite les atomes les uns par rapport aux autres dans la maille. La connaissance de la structure microscopique d'une substance macromoléculaire est très importante pour expliquer et même parfois prévoir les propriétés du composé. Elle est en particulier en relation très étroite avec les propriétés mécaniques.

L'examen des clichés de diffraction de rayons X constitue la méthode la plus facile pour accéder à la structure cristalline d'une substance. Mais les hauts polymères sont toujours des substances microcristallines qui donnent par conséquent le plus souvent des diagrammes de poudre formés d'anneaux de Debye-Sherrer. Un haut polymère formé de chaînes macromoléculaires très longues ne peut en effet jamais fournir de monocristal car lorsque la cristallisation s'amorce dans une telle substance à partir de l'état amorphe, une même chaîne participera simultanément à plusieurs germes cristal-

fins en croissance. On passera donc d'un cristallite au suivant par une région amorphe où les chaînes qui étaient bien ordonnées dans le domaine cristallin s'enchevêtrent avant de se réarranger dans le domaine cristallin suivant.

Lorsqu'il est possible d'orienter les chaînes macromoléculaires suivant une direction unique, par étirement par exemple, on obtient un diagramme de fibre analogue à celui que donne un cristal unique par la méthode du cristal tournant. De tels diagrammes peuvent suffire pour effectuer un calcul complet de la structure microcristalline.

I. — Partie technique. — 1) *Echantillons.* — Un polymère de pureté insuffisante ou un échantillon en fusion, brusquement refroidi, fournit un diagramme de substance amorphe présentant un seul

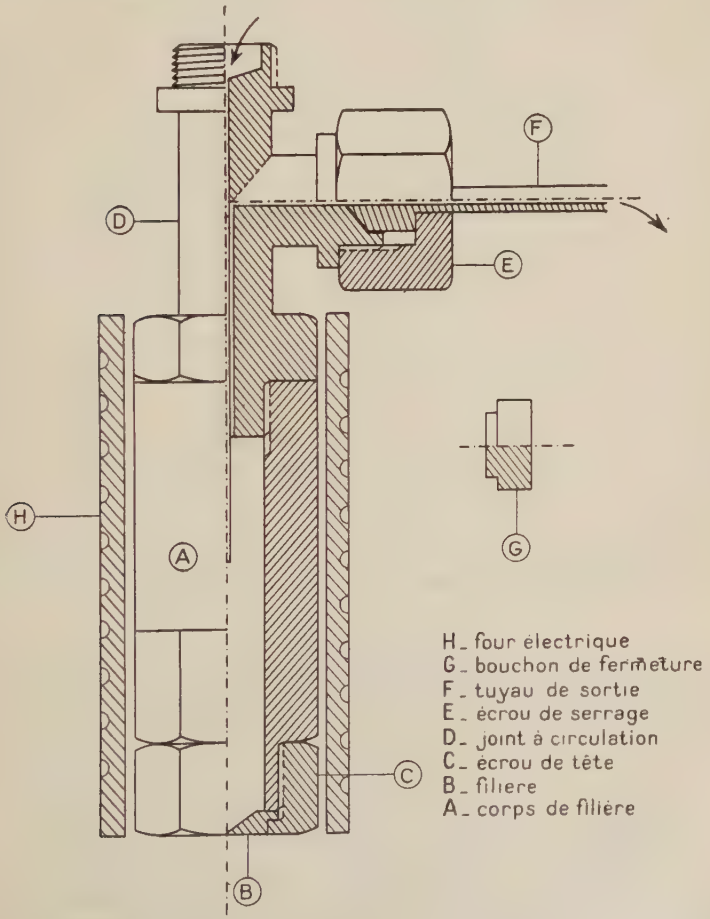


Fig. 7.

halo diffus (fig. 5). Au contraire, le polymère pur lentement refroidi donne un cliché de substance microcristalline comportant 6 anneaux de diffraction nets et bien mesurables (fig. 6).

Le polymère se prête difficilement à l'obtention de fils étirables susceptibles de donner des clichés de fibres. Le filage, par extrusion à l'état fondu, doit se faire immédiatement après la préparation, avant la prise en masse par refroidissement qui est un phénomène irréversible. Ceci exige d'effectuer la polycondensation dans la filière même, grâce à un montage permettant l'élimination de l'eau formée (fig. 7). Un joint permet de réaliser l'étanchéité nécessaire pour pouvoir élever la pression d'azote et extruder le produit très visqueux. Le fil microcristallin obtenu est étirable à froid comme les autres polyamides, jusqu'à dépasser 5 fois sa longueur initiale. Il donne alors un diagramme de fibre présentant des taches bien distinctes (fig. 8). Des traitements divers permettent d'améliorer la cristallinité et parmi les nombreux essais effectués, on a particulièrement retenu un traitement thermique sous tension en atmosphère d'azote, à température inférieure de quelques degrés au point de ramollissement et poursuivi pendant 12 heures. Le cliché obtenu (fig. 9) est assez riche pour permettre l'étude pratiquement complète de la microstructure.

2) *Diffraction des rayons X.* — Les clichés précédents ont été obtenus sur films plans placés à 4 cm. de l'échantillon perpendiculairement au faisceau de rayons X émis par un tube scellé, à anti-cathode de cuivre. Le rayonnement K_α de longueur d'onde $\lambda = 1{,}537$ Å est isolé en filtrant le rayonnement K_β sur nickel. Le déchiffrement a été facilité en repérant les taches sur un cliché obtenu avec une chambre cylindrique de 114,6 mm. de diamètre (fig. 10).

II. — Résultats du dépouillement des clichés. — Le halo diffus que donne la substance amorphe présente un maximum d'intensité correspondant à la distance réticulaire $d = 4{,}4$ Å d'après la relation de Bragg.

Les anneaux de diffraction que donne la substance microcristalline correspondent aux distances réticulaires suivantes :

Tableau I

Nature des anneaux	Angle de Bragg	Distance réticulaire Å
Faible.	5°5	8
Moyen.	8°85	5
Très fort.	10°25	4,35
Faible.	13°5	3,30
Très faible.	17°5	2,54
Très faible.	20°5	2,20

Ces distances réticulaires se retrouvent toutes dans le cliché de fibre obtenu avec les fils étirés.

La figure 11 représente la copie graphique et schématique du cliché de la figure 10 et permet d'apprécier plus clairement la répartition des diverses taches de diffraction en lignes de couche, lignes parallèles à l'équateur du cliché et également en « lignes de rangées » qui sont des lignes courbes, mais grossièrement parallèles, dans les

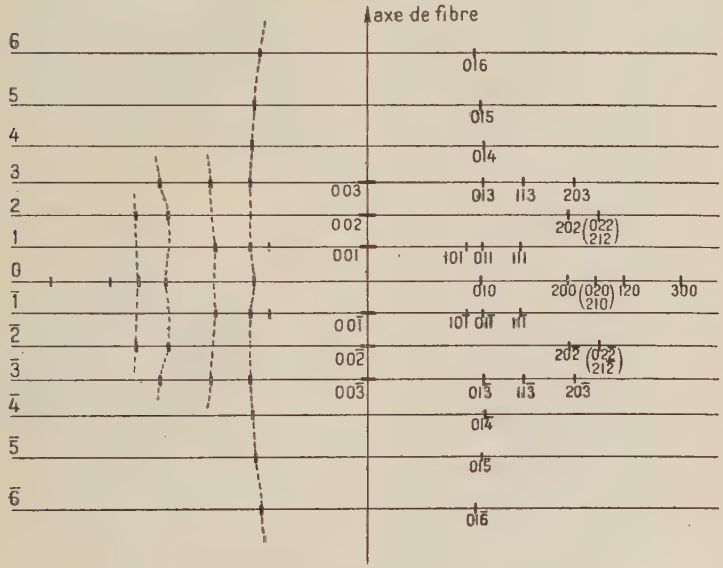


Fig. 11.

limites du dessin au méridien du cliché. Les renseignements qu'il fournit sont groupés dans le tableau II où l'on a attribué aux taches les indices de Miller correspondants.

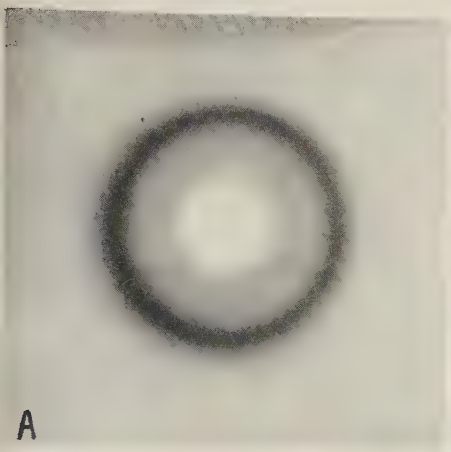
III. — Détermination de la maille cristalline. — 1) *Méthode d'interprétation.* — Les caractéristiques cristallographiques ont été déterminées à l'aide de la méthode graphique de déchiffrement de Bernal (10). Cette méthode utilise la notion de réseau réciproque (25) qui facilite beaucoup l'interprétation.

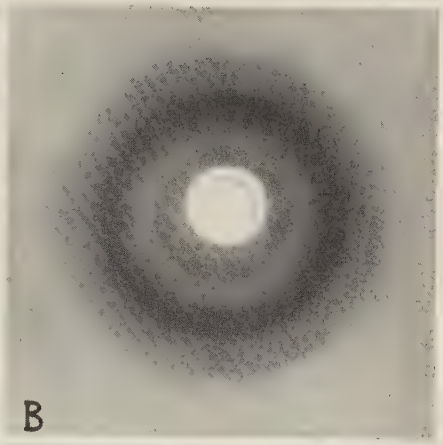
2) *Position du plan cristallographique contenant* a *et* b. — Le réseau réciproque fait correspondre aux plans en zone passant par l'axe de fibre un plan de nœuds réticulaires perpendiculaire à cet axe et qui est le plan de figure.

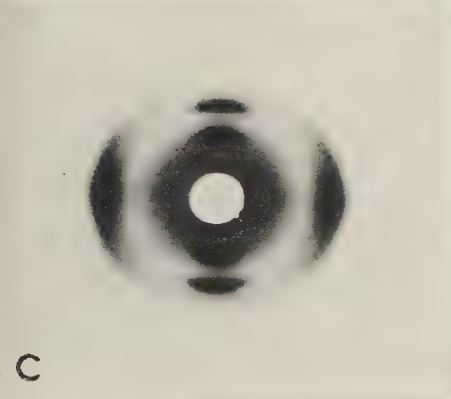
Tableau II

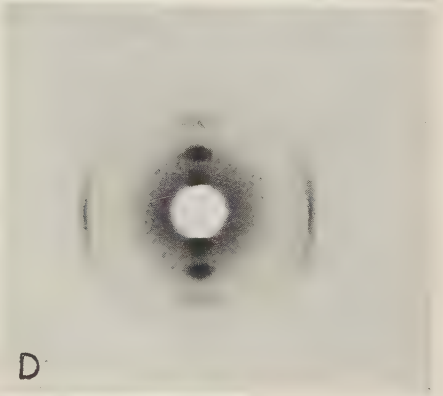
Numéro d'ordre des lignes de couche	Nature des taches	Distance séparant deux taches symétriques par rapport au méridien du diagramme	2α	Indice de Miller
0	Très forte, très fine.	41,2	20,6	(010)
	Forte, fine.	72,6	36,3	(200)
	Forte, fine.	83,9	41,95	(020) (210)
	Très faible, nette.	92,5	46,25	(120)
	Faible, nette.	113,1	56,55	(300)
1	Moyenne, fine.	36	18	(101)
	Très forte, nette.	41,4	20,7	(011)
	Forte, nette.	54,8	27,4	(111)
2	Faible, flou.	73	36,5	(202)
	Très faible, flou.	84	42	(022) (212)
3	Moyenne, nette.	42	21	(013)
	Moyenne, nette.	56	28	(113)
	Faible, flou.	75	37,5	(203)
4	Très faible, flou.	42	21	(014)
5	Moyenne, flou.	40,6	20,3	(015)
6	Très faible, flou.	38,4	19,2	(016)
Taches méridiennes.	Très forte, fine.	$2 \operatorname{tg} 2\alpha = 16$	$d = 5,5$	(001)
	Très forte.	8	11	(002)
	Forte.	5,4	16,5	(003)

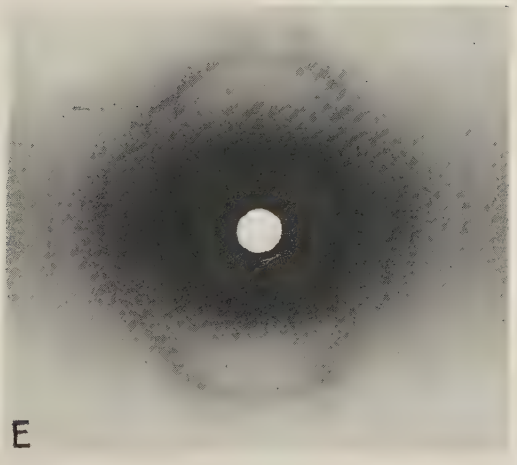
Les points de la sphère de réflexion construits à partir des taches équatoriales du diagramme doivent coïncider à ces nœuds par rotation du réseau. Les plans du réseau réciproque parallèles au plan de figure correspondent aux différentes lignes de couche. Les nœuds de mêmes indices h et k se situent sur une droite perpendiculaire au plan de figure seulement si le plan cristallographique contenant a et b est perpendiculaire au troisième axe. C'est dans ce premier cas simple que se classe le système cristallin du polymère hydroxylé :











A. Fig. 5. — Polymère amorphe.
B. Fig. 6. — Polymère microcristallin.
C. Fig. 8. — Polymère étiré.
D. Fig. 9. — Polymère étiré recristallisé.
E. Fig. 10. — Diagramme de fil étiré recristallisé obtenu à la chambre cylindrique de 57,3 mm. de diamètre.

les points de la sphère de réflexion, construits à partir des taches de diffraction d'une même ligne de rangée, se situent en effet sur un cylindre centré sur l'axe de fibre.

3) *Détermination de la période d'identité.* — La mesure de la distance H_n séparant les lignes de couche d'ordre n de l'équateur du cliché permet d'atteindre par un calcul simple la période d'identité suivant l'axe de fibre, c'est-à-dire la longueur du motif structural de la chaîne macromoléculaire. Ce calcul fournit la valeur de la période :

$$c = \frac{\lambda}{\sin \varphi_n} = 15{,}85 \text{ à } 15{,}90 \text{ Å}$$

avec :

$$\mathrm{Tg}\, \varphi_n = \frac{H_n}{r}$$

(chiffres correspondant aux lignes de couches $n = 1$ et $n = 3$ qui donnent les meilleurs pointés. Ici r, rayon de la chambre = 57,3 mm).

4) *Détermination de la section droite.* — Les mesures effectuées sur le cliché et consignées dans le tableau II ont permis la construction du réseau réciproque (fig. 12).

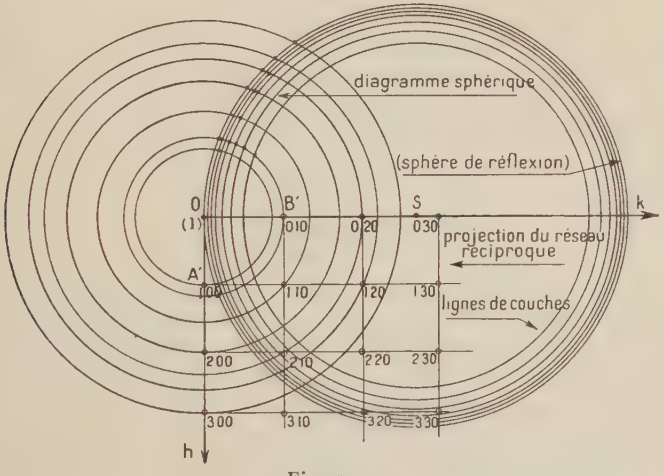


Fig. 12.

Le résultat en est extrêmement simple puisqu'il apparaît que la maille cristalline a une base rectangulaire. La validité de l'interprétation repose sur la précision avec laquelle les nœuds du réseau réciproque viennent se placer sur chacun des points déduits de l'expérience, dans la rotation du réseau ; la coïncidence est ici assez remarquable.

5) *Résultat.* — La solution proposée est une maille orthorhombique dont les paramètres sont les suivants :

$a = 4{,}87$ Å
$b = 4{,}35$ Å
$c = 15{,}85$ à $15{,}90$ Å
(direction de fibre)

Vérification de la densité. — Une méthode très simple et immédiate de vérification consiste à calculer la densité.

Le volume de la maille élémentaire est :

$$a \times b \times c = 4{,}87 \times 4{,}35 \times 15{,}90 = 337 \text{ Å}^3,$$

il faut admettre que ce volume ne contient qu'un seul motif élémentaire, c'est-à-dire l'enchaînement d'atomes :

$$-NH-(CH_2)_6-NH-CO-CHOH-(CH_2)_2-CHOH-CO-$$

qui a pour masse moléculaire :

$$M_0 = C_{12}H_{22}O_4N_2 = 258.$$

La masse absolue de l'hydrogène étant $m_H = 1{,}65.10^{-24}$ on a :

$$m = 258 \times 1{,}65.10^{-24} = 416.10^{-24},$$

la densité calculée est dans ces conditions :

$$d_{calc.} = 416.10^{-24}/337.10^{-24} = \mathbf{1{,}23}.$$

Or, la densité mesurée a pour valeur :

$$d_{mes.} = \mathbf{1{,}18}.$$

Le faible écart observé est normal, car la substance comprend des régions amorphes où la matière moins ordonnée est de plus faible densité. La densité mesurée est en effet plus faible de 5 o/o. C'est un résultat général pour les hauts polymères que la densité calculée à partir des données cristallographiques soit supérieure de 5 à 10 o/o à la densité réelle.

6) *Interprétation des taches méridiennes.* — Les taches méridiennes très intenses n'ont pas été utilisées dans l'interprétation du diagramme. Elles proviennent de la diffraction par les plans cristallins perpendiculaires à l'axe de fibre contenant les groupements polaires amides de grand pouvoir diffractant.

Ces plans, parallèles au faisceau de rayons X incident, ne devraient pas normalement diffracter, mais les cristallites ne sont pas tous parfaitement orientés suivant l'axe de fibre. En toute rigueur ces

taches ne sont donc pas sur les lignes de couche correspondantes, mais elles s'en écartent d'une valeur encore à peine perceptible pour les taches les plus éloignées (003).

IV. — Position des atomes dans la maille. — La position de tous les atomes dans la maille peut être déterminée en faisant le calcul complet des intensités des taches à partir d'hypothèses sur l'arrangement de ces atomes et en vérifiant le calcul par les données relevées sur le cliché ; l'identité des résultats du calcul et des valeurs expérimentales dans le cas d'un cliché riche en taches est généralement une preuve très suffisante de la validité des hypothèses émises sur la disposition relative des atomes. Cependant, cette méthode exige de longs tâtonnements et des calculs très complexes.

La méthode employée ici ne donne que des résultats approchés mais présente l'avantage d'une grande simplicité.

Le calcul de la densité indique d'abord que la maille élémentaire ne contient qu'un motif structural constitutif de la chaîne macromoléculaire.

La position de tous les atomes sera connue si l'on peut montrer que la chaîne se dispose dans un plan — elle est alors en complète extension — et si l'orientation du plan de cette chaîne peut être fixée par rapport aux axes cristallographiques de la maille.

Les calculs sont basés sur la validité du principe de la conservation des distances entre atomes et des angles de valences. Ces données déterminées sur des molécules simples et relevées dans la bibliographie permettent en effet de calculer la longueur du motif structural en complète extension et de situer les atomes et radicaux portés par la chaîne.

Les valeurs utilisées pour calculer les résultats qui suivent sont groupées dans le tableau de la page suivante.

1) *Longueur du motif structural étendu.* — La chaîne macromoléculaire en complète extension présente l'aspect d'une ligne brisée plane régulière et la longueur du motif structural est la somme des projections de chaque liaison sur la direction de fibre (fig. 13) soit la valeur :

$$10\left(1{,}54 \sin \frac{A}{2}\right) + 2\left(1{,}46 \sin \frac{A}{2}\right) + 2\left(1{,}37 \sin\left(B - \frac{A}{2}\right)\right) = 17{,}22 \text{ Å}$$

où A est l'angle C — C — C et B l'angle C — N — C.

Les calculs effectués sur les clichés de diffraction des rayons X fournissent la dimension de l'axe cristallographique orienté suivant l'axe de fibre :

$$c = 15{,}85 \text{ à } 15{,}90 \text{ Å}.$$

Il apparaît donc un écart de 7,6 o/o entre les deux résultats. En effet, très généralement la valeur expérimentale déduite de l'étude de

Tableau III (2)

Liaison	Longueur Å	Origine de la mesure
C — C	1,54	Ethane.
O = C — N	1,37	Urée.
CH_2 — N	1,46	Triméthylamine.
C = O	1,24	Urée.
C — O	1,46	Méthanol.
C — H	1,08	Méthane.
N — H	1,02	Ammoniac.
O — H	1,02	Vapeur d'eau.

Angle	Valeur	Origine de la mesure
C — C — C	109°5	Méthane.
C — C — C (‖ O)	110°	Urée.
C — N — C	110°	Triméthylamine.
C — N — H	108°	Ammoniac (106°).
C — O — H	108°	Eau (105°). Ether méthylique (111°).

fibres aux rayons X est inférieure à la valeur théorique, parfois de plus de 10 o/o, ceci est dû à une extension des chaînes réelles moins complète et moins régulière que ne le prévoit le modèle construit à partir des distances atomiques.

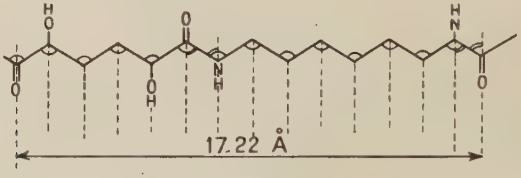


Fig. 13.

La suite des calculs exigeant cependant que les chaînes soient parfaitement planes, les résultats numériques obtenus, basés sur cette hypothèse incomplètement vérifiée, n'auront qu'une valeur approchée ; cependant, toutes les conséquences sur les positions relatives des atomes et les interactions qui peuvent se développer entre eux ne sont pas modifiées

2) *Orientation des chaînes par rapport aux axes cristallographiques.* — Puisque les plans de plus forte densité électronique

diffractent les rayons X avec la plus grande intensité, la tache équatoriale la plus intense doit être produite par la famille de plans contenant les chaînes macromoléculaires. La plus forte des taches équatoriales du diagramme du polyamide hydroxylé, tache d'indice 010, permet de calculer une distance réticulaire qui est donc la distance entre les plans de chaînes. Cette distance est l'axe cristallographique $b = 4{,}35$ Å de la maille élémentaire ; le plan des chaînes contient donc l'axe cristallographique $a = 4{,}87$ Å. Les chaînes sont dès lors complètement placées (fig. 14) et il devient possible d'atteindre les positions relatives des groupes polaires situés sur des chaînes voisines.

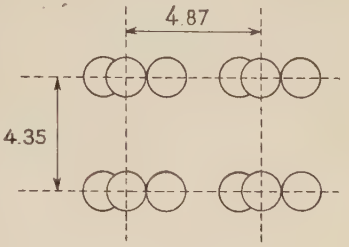


Fig. 14.

3) *Longueur de la liaison hydrogène entre groupes amide.* — Les fonctions amide substituées — CO — NH — comprennent un atome d'hydrogène fortement polaire, porté par l'azote, qui se comporte comme accepteur d'électrons et un atome d'oxygène susceptible au contraire de donner des électrons. Les interactions hydrogène ont tendance à se développer entre ces fonctions qui s'unissent pour grouper les chaînes en nappes fortement associées. Ce caractère cristallographique se retrouve dans la majorité des polyamides et explique leurs propriétés.

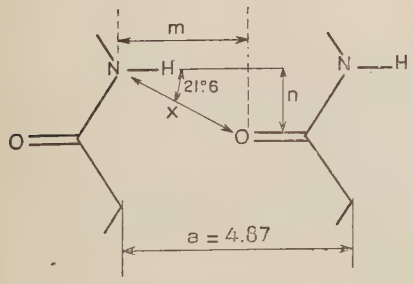


Fig. 15.

Etant donné la structure orthorhombique de la maille élémentaire, les deux atomes d'oxygène et d'hydrogène, situés sur deux chaînes voisines et susceptibles d'interagir, ne sont plus l'un en face de l'autre, comme c'est généralement le cas dans les polyamides, mais décalés de la hauteur d'une liaison (fig. 15). Ce décalage suivant l'axe de fibre a pour valeur :

$$n = 1{,}37 \sin\left(B - \frac{A}{2}\right) = 1{,}127 \text{ Å}$$

dans la direction perpendiculaire, m s'obtient de la même manière :

$$m = a - [C = O] - [N - C] \cos\left(B - \frac{A}{2}\right)$$

$$m = 4{,}87 - 1{,}24 - 0{,}78 = 2{,}85 \text{ Å}$$

la distance X entre l'atome d'oxygène et l'atome d'azote est alors :

$$X = \sqrt{m^2 + n^2} \qquad X = 3{,}06 \text{ Å}.$$

Cette liaison hydrogène est perturbée en direction d'un angle de 21°6 par rapport à la direction normale de liaison observée dans les polyamides non hydroxylés, et en grandeur de 0,3 Å environ. La distance moyenne est en effet normalement de 2,73 Å.

4) *Longueur de la liaison hydrogène entre oxhydriles.* — La position des oxhydriles portés par les chaînes dépend des stérécisomères

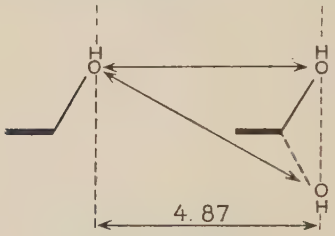


Fig. 16.

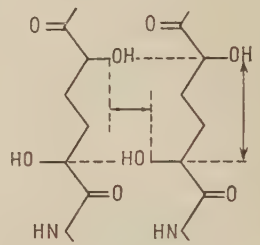


Fig. 17.

constitutifs des motifs structuraux considérés, les différents cas possibles vont être envisagés.

Dans une liaison hydrogène entre deux oxhydriles, les atomes d'hydrogène sont accepteurs des électrons donnés par les atomes d'oxygène des oxhydriles opposés ; pour qu'une telle liaison puisse s'établir, il est nécessaire que les atomes d'oxygène soient distants de 2,50 Å ou moins.

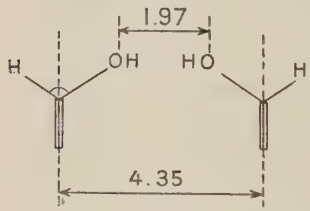


Fig. 18.

Dans un plan de chaînes donné, les oxhydriles situés à une même hauteur sur les chaînes sont trop éloignés pour s'unir par liaison hydrogène normale ; en effet (fig. 16) s'ils sont du même côté du plan de chaînes les atomes d'oxygène sont distants de 4,87 Å et cette distance est encore plus grande s'ils sont de part et d'autre de ce plan. La distance, de 4,44 Å au minimum, entre des oxhydriles situés à des hauteurs différentes est également trop élevée pour qu'il y ait possibilité d'interaction (fig. 17).

Par contre, dans le plan perpendiculaire à l'axe de fibre, des chaînes situées dans deux plans voisins portent des oxhydriles qui vont pouvoir se trouver à une distance beaucoup moindre (fig. 18) dont la valeur est :

$$X = b - 2[C - O] \sin \frac{109{,}5^\circ}{2} = 4{,}35 - 2 \times 1{,}19 = 1{,}97 \text{ Å}.$$

Cette distance est très courte par rapport aux valeurs habituellement admises pour des liaisons de ce type (2,30 Å ou plus).

5) *Fréquence des liaisons hydrogène entre oxhydriles.* — Mais il existe diverses positions relatives possibles des oxhydriles portés par deux chaînes voisines. Ils peuvent être en position interne (fig. 19, I),

Fig. 19.

en position externe (fig. 19, II) ou tous deux d'un même côté (fig. 19, III et 19, IV). Ils ne sont suffisamment proches pour interagir que s'ils sont en position interne. Or, ceci dépend des stéréoiso-

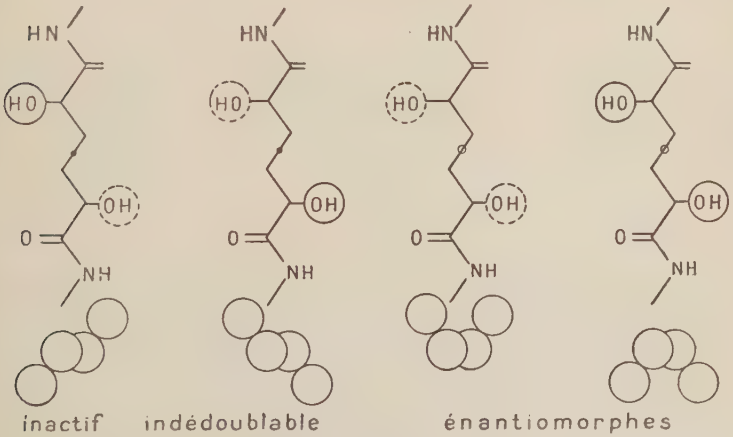


Fig. 20.

mères de l'acide constituant les motifs structuraux considérés. L'acide hydroxylé, renfermant deux atomes de carbone asymétriques, a trois formes stéréoisomères différentes : deux inverses optiques et une inactive indédoublable ; les deux énantiomorphes possèdent un axe de symétrie dans leur molécule tandis que l'acide inactif possède un centre de symétrie (fig. 20).

Comme ce monomère se prépare à partir d'acide adipique ne pos-

sédant pas d'élément asymétrique, les deux isomères optiques doivent se trouver en égales proportions et forment le racémique, celui-ci a des propriétés physiques différentes (point de fusion, solubilité) du composé inactif; aussi la préparation et la purification du diacide en feront varier les proportions suivant les conditions opératoires : leur influence sur la position relative des oxhydriles doit être étudiée séparément.

Dans un cristallite — uniquement formé de diacide inactif — cet acide pourra se présenter dans une chaîne avec deux orientations découlant l'une de l'autre par rotation autour de l'axe de symétrie du squelette carboné de l'acide, perpendiculaire au plan de la chaîne

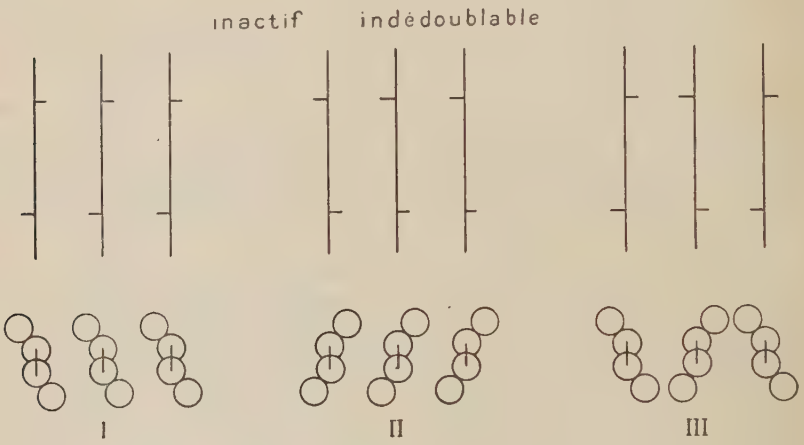


Fig. 21.

(fig. 20). L'acide hydroxylé ne possède pas cet axe de symétrie mais seulement un centre de symétrie; les deux configurations ne sont donc pas superposables et ce diacide pourra donner lieu à deux types d'associations (fig. 21) l'un d'eux pouvant d'ailleurs se présenter sous deux aspects différents (I et II).

Or, les deux orientations possibles du diacide doivent se trouver en égales proportions car chaque molécule a une égale probabilité d'être orientée dans un sens ou dans l'autre.

Un motif particulier a donc autant de chance de se trouver associé à un motif de même orientation qu'à un motif d'orientation opposée et les deux types d'associations ont la même probabilité.

Dans un tel cristal, chaque oxhydrile a une probabilité de 0,5 de se trouver sur l'un des côtés de la chaîne carbonée qui le porte. L'oxhydrile porté par la chaîne voisine de ce côté a autant de chance de se trouver en position convenable pour créer un état de résonance que

dans l'autre position. Chaque oxhydrile a donc une chance sur deux de former une liaison hydrogène. Dans un cristallite uniquement formé de diacide inactif, 50 o/o des oxhydriles doivent être liés.

Un cristallite — uniquement composé de diacide racémique — présente exactement les mêmes caractéristiques. En effet, chacun des deux isomères optiques possède un axe de symétrie et fournit donc la même configuration quelle que soit son orientation. Ils donnent également lieu à deux sortes d'associations (fig. 22) : association d'isomères de même type entre eux (I et II) et association d'isomères de types différents (III) qui seule assemble les oxhydriles en position convenable

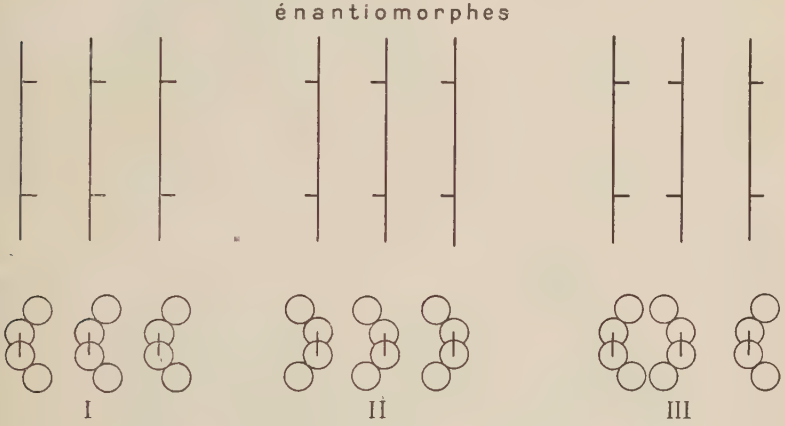


Fig. 22.

pour entrer en résonance. Or, les deux isomères optiques sont en égales proportions, les deux sortes d'associations ont donc la même probabilité et 50 o/o des oxhydriles doivent aussi former dans ce cas des liaisons hydrogène.

En conclusion, quelles que soient les proportions du mélange de stéréoisomères, racémique et inactif, chaque oxhydrile a une chance sur deux de se trouver lié ou isolé et les modalités de préparation n'influent pas sur ce caractère.

6) *Appréciation de l'indice de liaison hydrogène.* — G. Champetier et R. Aelion (22) ont remarqué l'étroite relation existant entre la température de fusion des polyamides et leur indice de liaison hydrogène, défini comme le nombre de liaisons hydrogène sur une chaîne, pour 100 liaisons covalentes de son squelette. Cette relation est linéaire et se vérifie sur la très grande majorité des polyamides à la

condition d'adapter le calcul aux cas particuliers de structure. Le polymère étudié ici permet également le calcul d'un indice de liaison hydrogène.

Le nombre de liaisons hydrogène entre groupes amide est identique à celui qui s'établit dans le polyhexaméthylène adipamide, le polyamide non hydroxylé correspondant : soit 28 pour 100 liaisons covalentes. D'autre part, le nombre d'oxhydriles est égal au nombre de carboxyles, 14 oxhydriles pour 100 liaisons covalentes donnent donc des liaisons hydrogène dont l'énergie de cohésion est reconnue environ deux fois plus faible que celle de liaisons secondaires entre amides.

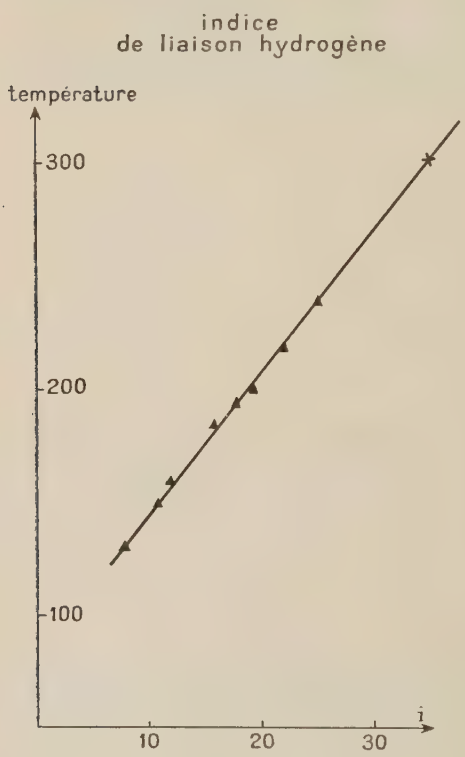


Fig. 23

L'indice de liaison hydrogène est donc :

$$28 + 14 \times 0{,}5 = 35.$$

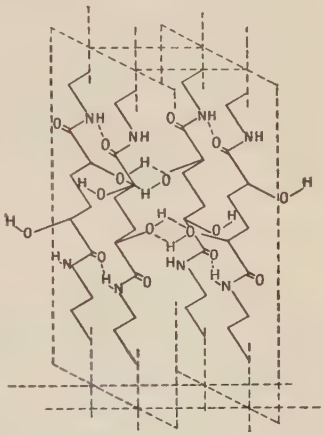
A cette valeur il paraît difficile d'attribuer un point de fusion précis, puisque le composé ne fond pas à proprement parler et que le point de ramollissement observable au bloc Maquenne est fonction du temps de recuit subi par le polymère, c'est-à-dire du nombre de ponts éther qui s'établissent entre les chaînes macromoléculaires.

Cependant, il existe un point de transition du second ordre révélé par la rétraction brutale d'un fil étiré quand il atteint la température convenable; il est logique d'attribuer ce phénomène à la brusque disparition des interactions secondaires entre macromolécules. A cette température, se produit la transformation du corps à structure fibreuse cristallisée, en un élastomère vulcanisé ici par des ponts étheroxyde. La température de transition s'élève et se stabilise à 300° quand le temps de recuit croît.

Cette valeur vérifie la loi linéaire observée pour les polyamides

normaux avec une très bonne précision (fig. 23). Il semble pourtant qu'il ne faille pas attacher plus qu'une valeur d'indication à ce résultat issu d'hypothèses assez nombreuses.

Le fait le plus remarquable qui se dégage de cette détermination de la structure du polyamide hydroxylé est l'existence de forces de liaisons importantes *dans les trois directions de l'espace*. Tandis que dans les cristallites de polyamide normal, les chaînes macromoléculaires sont seulement unies en nappes par les interactions hydrogène entre groupes amide, la présence d'oxhydriles sur les chaînes permet l'établissement d'interactions hydrogène très fortes entre ces nappes et il doit en résulter une amélioration sensible des propriétés mécaniques (voir plus loin).



V. — PROPRIÉTÉS

Les propriétés du polyamide hydroxylé s'expliquent très aisément grâce à la connaissance complète de sa structure et il est même possible de prévoir le comportement de ce composé vis-à-vis des réactifs chimiques.

La structure fondamentale de polyamide macromoléculaire de forme linéaire lui confère toutes les propriétés des polyamides en chaînes : faible solubilité, bonnes propriétés mécaniques, résistance chimique, etc. Ces propriétés sont modifiées par la présence des fonctions oxhydrile latérales et l'existence de quelques ponts éther-oxyde entre les chaînes macromoléculaires.

Les oxhydriles apportent des propriétés qui rapprochent à certains points de vue le polyamide hydroxylé de la cellulose. Dans la cellulose, ils développent entre eux des forces d'association très puissantes et forment ainsi des édifices très compacts résistant efficacement aux actions extérieures.

Ces associations sont responsables en particulier de la faible solubilité de la cellulose, sauf dans des solvants très polaires capables de former avec les oxhydriles des associations aussi fortes que celles qui existent entre eux : telles sont par exemple la liqueur de Schweizer et les solutions aqueuses de certains sels métalliques. C'est également à

ces associations que la cellulose doit ses hautes propriétés mécaniques.

La réactivité chimique de la cellulose est encore due aux oxhydriles, mais ceux-ci sont d'une accessibilité plus difficile aux agents chimiques que ceux portés par les petites molécules. Leur réactivité en est seulement diminuée et ils sont susceptibles de s'éthérifier ou de s'estérifier par des agents appropriés.

Toutes ces propriétés se retrouvent sensiblement chez le polyamide hydroxylé qui offre toute une gamme de propriétés nouvelles par rapport aux polyamides ordinaires.

A. — Propriétés physiques

Le polyhexaméthylène dihydroxyadipamide est une résine opaque, très légèrement colorée en jaune, compacte, d'aspect brillant, résistant très bien au choc et adhérant fortement au verre du ballon réactionnel ou au métal de la filière. Sa densité mesurée dans l'eau au pycnomètre à la température de 20°, est : $d = 1{,}18$. Pratiquement infusible, elle est assez sensible à l'eau et gonfle de façon importante par immersion dans de l'eau ; cette sensibilité est cependant très atténuée après un recuit prolongé du polymère.

Solubilité. — Ce composé est soluble dans les solvants des polyamides non hydroxylés, mais est également soluble dans ceux de la cellulose.

Les meilleurs solvants possèdent une fonction phénol (phénol, crésols, xylénols) ou une fonction acide très forte (acide formique, acide chloracétique, l'acide acétique est seulement un gonflant) mais la mise en solution s'accompagne alors presque toujours d'une action chimique. Les autres solvants des polyamides sont plutôt moins bons solvants pour le polyamide hydroxylé.

Les solvants de la cellulose tels que la liqueur de Schweizer et certaines solutions aqueuses de sels métalliques sont également des solvants du polyamide hydroxylé, notamment la solution hydroalcoolique de chlorure de zinc.

Les essais effectués sont résumés dans le tableau suivant.

B. — Propriétés mécaniques (7)

L'étude des propriétés mécaniques a été limitée aux essais à la traction. Ils ont été réalisés sur une micromachine de Chevenard (23) avec des fils obtenus par filage direct après la polycondensation.

I. — Technique des mesures. — 1) *Echantillons de fils.* — En pratique, la polycondensation est effectuée dans la filière qui est débouchée

TABLEAU IV

Nature du solvant	Nom	Pouvoir solvant
Dérivés halogénés.	Dichloréthane.	Non solvant.
	Chloroforme.	» »
	Trichloréthylène.	» »
	Tétrachlorure de carbone.	» »
	Chlorure de méthylène.	» »
Alcool.	Méthanol.	» »
	Ethanol.	» »
	Alcool benzylique.	Solvant à chaud.
Mélange alcool. + Dérivé halogéné.	Alcool + Chloroforme.	Non solvant.
Alcool halogéné.	Chlorhydrine glycol.	Solvant faible à chaud.
Amides.	Formamide.	Solvant faible.
	Acétamide.	Solvant faible à chaud.
Acides.	Acide sulfurique pur.	Bon solvant.
	Acide formique.	» »
Acides halogénés.	Acides mono, di, tri chloracétiques.	Bons solvants.
Phénol.	Phénol.	Bon solvant.
	Crésols *omp.*	Bon solvant $o < p < m$.
	Xylénols.	Bon solvant.
Aldéhyde phénol.	Aldéhyde salicylique.	» »
Acide phénol.	Acide salicylique.	» »
Cétones.	Acétone.	Non solvant.
	Dioxane.	» »
Esters.	Ester acétique.	» »
	Benzoate d'éthyle.	» »
Ether.	Ether ordinaire.	» »
Solutions salines.	Liqueur de Schweizer.	Solvant.
	Solution hydroalcoolique de Cl_2Zn.	Bon solvant.

périodiquement; une augmentation de la pression intérieure d'azote provoque l'extrusion d'un échantillon par le trou de coulée. Malgré un bobinage mécanique du fil, les résultats sont assez irréguliers et les diamètres peuvent varier entre 30 et 200 μ ; ces variations tiennent aux quantités très faibles qui constituent les prises d'essais.

Quatre lots de fil ont été prélevés à des temps différents au cours d'une même polycondensation pour les essais qui suivent :

1. Polycondensé . .	1 h. 40 mn. à 195°-200°
2. Polycondensé . .	2 h. 30 mn. à 195°-200°
3. Polycondensé . .	3 h. 20 mn. à 195°-200°
4. Polycondensé . .	4 h. 20 mn. à 195°-200°

Remarque. — La pureté des matières premières monomères a une très grande influence sur les propriétés mécaniques du fil. Le point de fusion du sel polycondensé doit atteindre 158° sinon très rapidement la qualité décroît et les résistances mesurées sont 4 ou 5 fois plus faibles pour un même fil.

Les fils obtenus avec un degré de polymérisation convenable : 1, 2, 3, sont étirables à froid ; les fils 2 en particulier s'étirent de 500 o/o en moyenne, par traction du fil à la main. La traction à la machine n'a pas été réalisable avec le dispositif de serrage des fils de l'appareil utilisé ; en effet, la force qu'il faut exercer pour provoquer l'orientation des macromolécules est très voisine de la force de rupture du fil non étiré ; celui-ci, légèrement plastique, est déformé par les machoires de fixation, créant une section de moindre résistance où le fil se rompt.

La comparaison des diamètres initial et final d'un fil permet de contrôler que les déformations enregistrées par l'appareil sont bien des déformations réelles, et ne proviennent pas d'un glissement du fil dans les mâchoires de serrage.

2) *Appareil de traction.* — La micromachine de Chevenard utilise des éprouvettes de 1 à 150 mm. de longueur. Tous les essais ont été effectués sur des éprouvettes de 10 mm. ou moins.

Cette machine permet un enregistrement photographique direct de la courbe effort allongement grâce au dispositif optique dont le miroir, monté sur un trépied, est animé de deux mouvements perpendiculaires proportionnels l'un aux efforts, l'autre aux déformations.

L'appareil comporte deux montages différents pour ce miroir : l'un est normal et est utilisé pour les très grandes déformations, l'autre appelé « différentiel » effectue automatiquement la correction de déplacement du point d'attache du fil supposé fixe, mais qui subit en réalité de légères variations dues aux déformations du ressort destiné à mesurer l'effort. Cette correction est indispensable pour des essais sur éprouvettes de très petite longueur.

La machine peut soutenir des efforts variant de quelques grammes à 40 kg. ; les différentes sensibilités sont obtenues à l'aide d'un jeu de ressorts interchangeables.

L'enregistrement direct permet plusieurs technique de traction. Un procédé de traction continue (fig. 24).

Un procédé de traction discontinue avec tracé de grands cycles.

Un procédé de traction alternative avec fixage de petits cycles.

La résistance à la rupture R et l'allongement à la rupture A peuvent se lire sur tous les diagrammes.

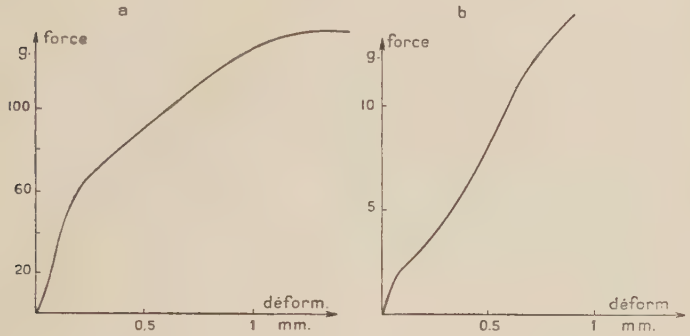


Fig. 24.

3) *Procédé des grands cycles* (fig. 25). — Pour chaque cycle, l'allongement et la déformation permanente de la fibre sont obtenus en

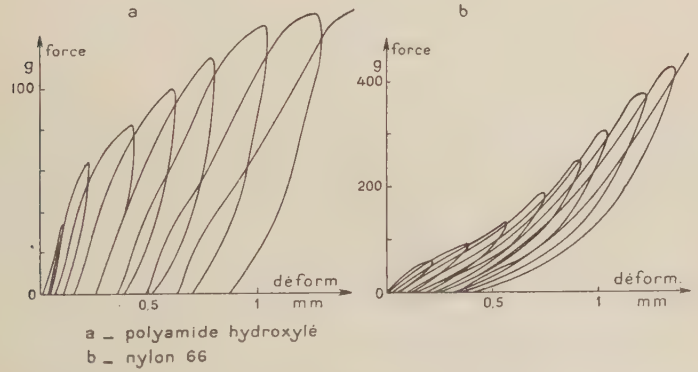


Fig. 25.

fonction de la force appliquée (portée en ordonnées). Ces mesures permettent de construire le diagramme des allongements et des déformations permanentes en fonction de la force (fig. 27). De ce diagramme, on déduit graphiquement ou par le calcul, le travail élastique T_e différence entre le travail total d'allongement T_a et le travail de déformation T_d, effectué par chaque fil. Le rapport du travail élastique au

travail total est par définition le coefficient de travail élastique C_t ; il est calculable pour chaque cycle et pour la courbe complète. Sur le diagramme des allongements et déformations en fonction de la force, le travail élastique est représenté par l'aire comprise entre les courbes des allongements et des déformations, et le travail total par l'aire comprise entre la courbe des allongements et l'axe des abscisses.

4) *Procédé des petits cycles fixés* (fig. 26). — Une faible variation alternative de l'allongement entre deux limites fixées dessine un petit cycle d'hystérésis sur le diagramme force-allongement. Les cycles se déforment progressivement au cours de leurs tracés successifs pour se réduire finalement à deux segments de droite confondus dont la pente *df/dl* est proportionnelle au module d'Young en ce point (centre du cycle fixé).

Ce procédé de petits cycles fixés utilisé par P. Chevenard et

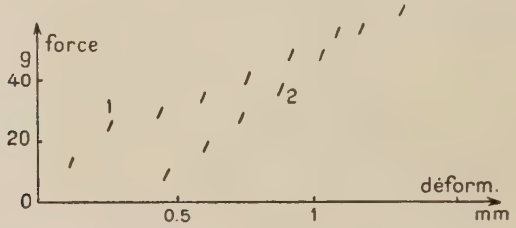


Fig. 26.

G. Champetier (23) a été réalisé sur une machine munie d'un dispositif automatique de tracé des cycles. La machine employée pour cette étude n'était pas automatique et les cycles exécutés à la main ne se superposent pas toujours exactement, ce qui est très préjudiciable à la précision des mesures (pratiquement un cycle est parcouru 10 fois avant son fixage). Cependant, il se dégage des courbes une allure générale qui permet de tirer les conclusions.

5) *Mesure du diamètre des fils.* — Le diamètre des fils est mesuré par une méthode optique, soit avec un microscope à chambre claire, soit à l'aide d'un « Lanamètre » ; microscope à chambre de projection qui permet une lecture directe du diamètre sur un verre dépoli gradué. Ces méthodes donnent la précision du micron.

Ces erreurs de mesure et les irrégularités de diamètre des fils conduisent à des résultats peu précis ; une différence d'un micron sur le diamètre d'une fibre provoque des variations de la résistance à la rupture qui peuvent atteindre 5 o/o dans les cas les plus défavorables.

II. — Résultats. — 1) *Fils non étirés.* — Les échantillons de fils 1 et 2 se rompent sans s'étirer à la machine. Aussi les caractéristiques mécaniques apparaissent différentes de celles des mêmes fils étirés à la main. Leurs résistances à la rupture sont respectivement 6 et 10 kg./mm^2. Les fils 4 non étirables se rompent sous un effort de 9 kg./mm^2 et s'allongent de 24 o/o.

2) *Fils étirés.* — Les caractéristiques des fils étirés sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau V

	Résistance à la rupture R kg./mm^2	Allongement à la rupture A o/o	Déformation maxima D o/o	Coefficient de travail élastique C_t o/o	Taux d'étirement o/o
Fil 1 . .	12	20			400
Fil 2 . .	50	25	13	56	500
Fil 3 . .	32	57	20	42	200
Nylon 66.	50	14	3	83	450

Les allongements A et les déformations D sont exprimés en pour cent de la longueur initiale de l'éprouvette, de même les forces de rupture R sont rapportées au diamètre initial du fil.

Ces résultats montrent que les fils 2 ont les meilleures caractéristiques mécaniques et constituent l'échantillon de condensation la plus convenable. Les taux d'étirement des différents échantillons en fournissent l'explication. L'échantillon 2 a été filé au moment où les chaînes macromoléculaires sont déjà assez longues et avant que les ponts étheroxyde entre chaînes se soient formés en quantité appréciable. Les fils 1 sont formés de macromolécules à chaînes très courtes, tandis qu'au contraire les chaînes macromoléculaires des fils 3 sont déjà suffisamment pontées pour limiter l'orientation des cristallites par étirage. Les déformations et les allongements importants de ces fils sont d'ailleurs dus à une orientation encore incomplète des cristallites.

Il ne sera plus question ci-dessous que des propriétés des fils 2.

La courbe de traction continue qu'ils donnent (fig. 24 *a*) est différente de celle du polyamide ordinaire correspondant (fig. 24 *b*) (Nylon 66), ce qui semble écarter toute analogie des mécanismes de déformation.

3) *Diagrammes de grands cycles.* — Les différences entre le polyamide hydroxylé et le Nylon 66 apparaissent davantage sur les dia-

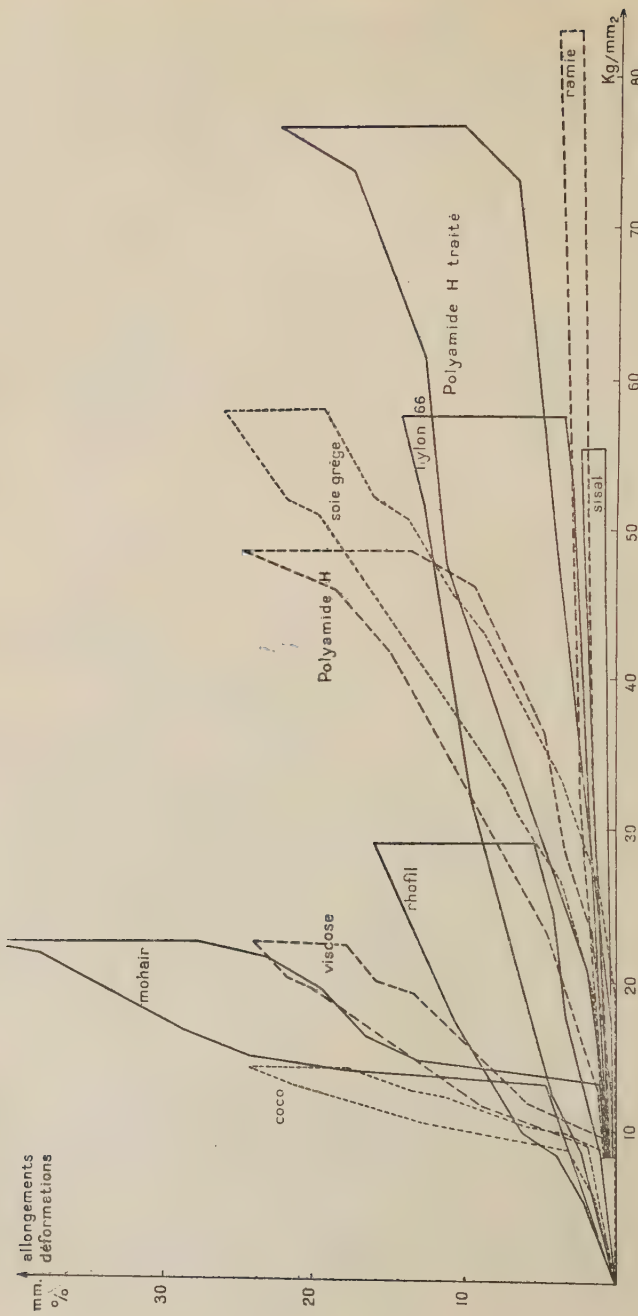

allongements déformations
mm. %
10
20
30
mohair
coco
viscose
rhovil
Polyamide H
soie grège
nylon 66
Polyamide H traité
sisal
ramie
10
20
30
40
50
60
70
80 force
Kg/mm2

Fig. 27.

grammes de grands cycles (fig. 25 *a* et *b*). Aux faibles efforts, le Nylon subit des déformations plus grandes et présente une plus forte élasticité que le polyamide hydroxylé ; c'est l'inverse qui se produit dans le domaine des efforts importants.

Courbes générales (31). — Le diagramme des allongements et déformations en fonction de l'effort est comparé à ceux de différentes susbtances naturelles ou synthétiques (fig. 27). De même, la repré-

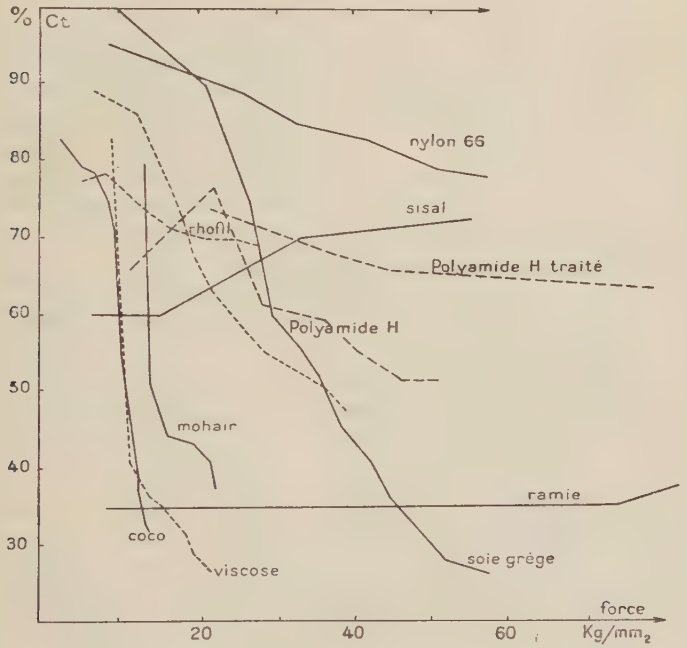


Fig. 28.

sentation du coefficient de travail élastique en fonction de la force donne une idée des possibilités de cette nouvelle fibre, polyamide H, comparée aux autres fibres connues (fig. 28).

4) *Diagrammes de petits cycles fixés.* — L'intérêt de la méthode des petits cycles est la comparaison possible entre les diagrammes de fibre et les diagrammes obtenus dans les mêmes conditions avec un modèle mécanique constitué, dans le cas des polyamides, par un ressort d'acier ondulé dans un plan suivant un zigzag qui reproduit exactement à l'échelle macroscopique l'enchaînement des atomes d'une chaîne carbonée en extension ; la comparaison entre une fibre de polyamide et un tel ressort fait ressortir une grande analogie : la

variation relative du module d'Young en fonction de la force suit la même loi linéaire dans les deux cas.

Pour de nombreuses fibres, cette linéarité ne se vérifie qu'à la deuxième traction : pour la ramie, la croissance du module d'Young est moins rapide que la loi linéaire, car les chaînes dessinent des hélices à grands pas qui se rectifient pendant la première traction. La comparaison avec un ressort doublement ondulé de la même façon apporte une confirmation de cette hypothèse. Pour la kératine, le module d'Young commence même par décroître, car les chaînes, régulièrement repliées sur elles-mêmes, se détendent avec rupture des liaisons secondaires. La chaîne polypeptidique étendue se comporte ensuite comme un fil de polyamide.

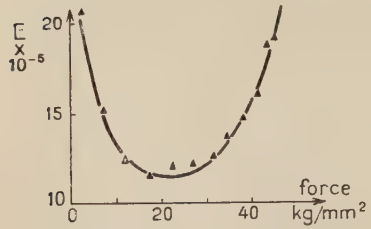


Fig. 29.

Au cours du premier étirage d'un fil de polyamide hydroxylé, le module d'Young commence par décroître, puis atteint un minimum pour croître à nouveau ensuite, en fonction de l'allongement, suivant une courbe d'allure parabolique (fig. 29). Si les variations de module d'Young en fonction de l'allongement sont mesurées sur le diagramme de première traction d'une fibre dont les macromolécules ont été orientées préalablement par étirage à froid, la courbe obtenue est une portion plus ou moins étendue de parabole, suivant le taux d'étirement de la fibre.

La même fibre détendue avant rupture donnera un deuxième diagramme d'allure très différente ; cette fois, la linéarité de la variation relative du module d'Young en fonction de la force se vérifie (fig. 30).

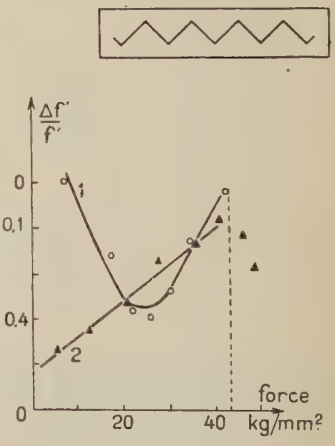


Fig. 30.

Ceci montre qu'au mécanisme de déformation purement élastique des angles valenciels des chaînes carbonées, il s'en superpose un autre pendant la première traction.

L'analogie des courbes obtenues par tractions d'un fil non étiré et d'un fil étiré permet d'entrevoir le mécanisme de cette déformation.

L'étirage d'un fil de structure microcristalline provoque une orientation des cristallites par glissement de ceux-ci les uns sur les autres ; il est normal que cette orientation ne soit jamais parfaitement réalisée, et qu'elle puisse toujours être améliorée jusqu'à la rupture, par une augmentation de l'effort de traction exercé.

En effet, si pendant la deuxième traction l'effort est poussé au delà de la valeur maxima atteinte pendant la première traction, les modules d'Young calculés ne vérifient plus, à nouveau, la loi de variation linéaire. D'autre part, si une fibre étirée une première fois est laissée au repos pendant un temps suffisant (plusieurs mois à température ordinaire) une nouvelle expérience donne à nouveau un « diagramme de première traction ». La première traction s'accompagne en effet de la *rupture d'un certain nombre de liaisons secondaires*, qui ne peuvent supporter des déformations élastiques aussi importantes que les chaînes carbonées ; ces liaisons secondaires n'interviennent donc plus ensuite pour perturber les déformations de la deuxième traction. Mais elles réapparaissent si un réarrangement interne a le temps de se produire.

La différence fondamentale de comportement entre le polyamide hydroxylé et le Nylon 66 ne peut provenir que de leur différence de structure. La possibilité de réarrangement interne et d'établissement de liaisons secondaires dans le polyamide hydroxylé abandonné à lui-même est donc dû à la présence le long des chaînes d'*oxhydriles dont les interactions sont assez fortes pour amener une évolution de la microstructure dans le temps.*

III. — Influence de divers traitements des fibres sur les propriétés mécaniques. — L'action des divers traitements des fibres a été suivie simultanément par l'étude des propriétés mécaniques et l'examen aux rayons X. Ces traitements ne semblent pas influer sur le type de structure cristalline, mais seulement sur la dimension et la perfection des cristallites et les clichés de rayons X ne diffèrent entre eux que par leur finesse et leur intensité.

1) *Traitement thermique.* — Le recuit très prolongé des fibres à température légèrement inférieure à celle de leur ramollissement constitue le plus efficace des traitements pour améliorer les propriétés mécaniques.

Ce recuit a été réalisé dans un four électrique, maintenu à 158°-160° par un régulateur automatique et muni d'une circulation d'azote pour éviter toute oxydation, ce qui n'a pourtant pas empêché un certain brunissement des fils.

Les principaux résultats sont groupés dans le tableau suivant :

Tableau VI

Temps de recuit		Avant recuit	40 heures	90 heures	150 heures	Fibre recuite mais non étirée
Résistance à la rupture. . .	R kg./mm²	50	56	78	70	68
Allongement à la rupture . .	A o/o	25	16	21	14	25
Déformation maximum. .	D o/o	13	5	8	6	13
Coefficient de travail élastique . . .	C_t o/o	56	63	63	52	55
Module d'Young	Eg./mm³ 10^{-4}	150	150	170	160	

Un recuit de 100 heures améliore considérablement les propriétés mécaniques de ces fils presque au point d'atteindre les caractéristiques de traction de la cellulose : ce sont les caractéristiques d'une fibre ainsi traitée qui sont représentées sur les figures 27 et 28.

En effet, le recuit accélère beaucoup le réarrangement des molécules dû à l'agitation thermique et il a une très grande influence sur la cristallisation, comme le montre l'examen des clichés de rayons X dont les taches de diffraction sont beaucoup plus nettes et plus fines. Mais de plus, ce réarrangement est accompagné de la réaction chimique des oxhydriles entre eux avec formation de ponts étheroxyde, ce qui explique la lente décroissance de la finesse des diagrammes de rayons X pour un recuit prolongé.

2) *Traitement par l'eau.* — La mesure des diamètres d'une fibre sèche et après immersion de quelques minutes dans l'eau, fait apparaître un gonflement. A cette action de l'eau sur le polymère doit correspondre un changement des propriétés mécaniques qui a pu être étudié car la machine utilisée est équipée pour effectuer les tractions dans l'eau.

Pour une durée d'immersion très courte (le temps de l'expérience, soit une ou deux minutes), les propriétés mécaniques semblent accrues par l'action de l'eau et la résistance à la rupture est augmentée de 10 o/o. Ce résultat inattendu s'explique cependant par observation du fil rompu au microscope (fig. 31). Il apparaît bien qu'une augmentation de diamètre extérieur a eu lieu par rapport au diamètre initial et ceci peut expliquer une augmentation de résistance. Mais

d'autre part, la rupture du fil s'est produite par couches concentriques et la dernière rompue est la fibre centrale qui a subi la déformation la plus importante. Les couches superficielles, gonflées d'eau, ont donc une résistance plus faible que le fil sec. En effet, une durée d'immersion de 5 minutes avant expérience fait tomber la résistance à la rupture à 24 kg./mm² et l'allongement à 17 o/o.

D'autre part, le diagramme de grands cycles apporte une indication sur le mécanisme de l'action de l'eau. La fibre gonflée d'eau a un coefficient de travail élastique très élevé ($C_t = 83$ o/o) comparable à celui du Nylon 66, et leurs diagrammes présentent une très grande analogie. En effet, l'hydratation des oxhydriles portés par les chaînes fait disparaître les interactions hydrogène existant entre eux et qui,

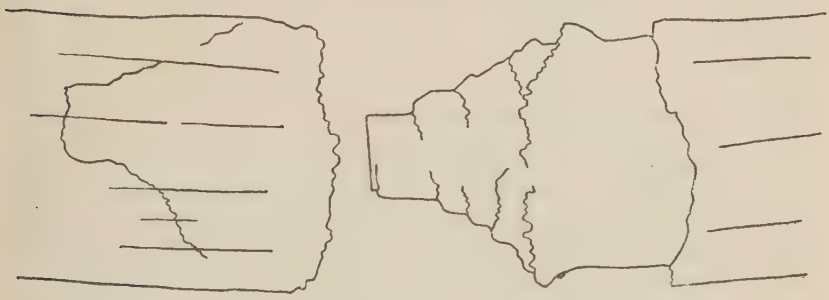


Fig. 31.

seules, différencient les deux polymères; l'action de l'eau est en effet négligeable sur les liaisons secondaires entre amides.

Cette fixation d'eau ressemble à celle de l'eau sur la cellulose, mais est beaucoup plus aisée, car les oxhydriles moins nombreux forment un réseau beaucoup plus lâche et la moitié d'entre eux placés en position défavorable pour former des liaisons hydrogène avec d'autres oxhydriles fixent très facilement de l'eau d'hydratation et contribuent fortement à distendre le réseau cristallin.

Ceci montre que le comportement mécanique des fibres de polyamide hydroxyle est bien la conséquence de la superposition de deux modes de liaisons secondaires entre fonctions oxhydrile et entre fonctions amide.

3) *Action de l'eau sur les fils recuits.* — Le recuit modifie profondément le comportement des fibres de polyamide hydroxylé vis-à-vis de l'eau. L'analogie avec le polyamide normal correspondant a complètement disparu car l'eau n'a pas d'action sur les nombreux ponts étheroxyde qui sont établis entre les chaînes macromoléculaires.

Cette réticulation qui diminue beaucoup l'effet de l'eau accroît la solidité de la fibre aux dépens de son élasticité. Les résultats groupés dans le tableau ci-dessous sont présentés en même temps que les caractéristiques du Nylon 66 pour comparaison :

Tableau VII

	Polyamide hydroxylé		Polyamide H recuit		Nylon 66
	sec	mouillé	sec	mouillé	
R kg./mm². . . .	50	24	78	62	56
A o/o.	25	17	21	15	14
D o/o.	13	2	8	4	3
C_t o/o	56	83	63	53	83

4) *Traitement de gonflement en solution phénolique et dans l'eau.* — Les fils mis à gonfler dans une solution aqueuse de phénol sont soigneusement lavés à l'eau et séchés jusqu'à équilibre hygrométrique avec la chambre conditionnée où sont effectuées les mesures. Les fils, mis à gonfler dans l'eau, sont séchés dans les mêmes conditions.

De tels traitements améliorent un peu la finesse des clichés de rayons X sans les modifier, mais cette amélioration n'est pas comparable à celle obtenue par traitement thermique.

Ces traitements modifient très peu la résistance à la rupture, mais accroissent de façon très importante les allongements et les déformations, comme le montre le tableau suivant :

Tableau VIII

	R kg./mm²	A o/o	D o/o	C_t o/o
Fil non traité	50	25	13	56
Fil gonflé en solution phénolique	51	42	24	56
Fil gonflé dans l'eau	50	33	21	42

Les modifications de propriétés apparaissent mieux sur un diagramme général des allongements et déformations en fonction de l'effort (fig. 32).

La cause de ce changement de propriétés est une *véritable plasti-*

fication réalisée par les molécules du liquide de gonflement restées prisonnières entre les chaînes, permettant à celles-ci de glisser facilement les unes sur les autres. Les clichés de rayons X montrent d'autre part que les régions cristallines se sont plutôt développées et prouvent ainsi qu'elles sont restées intactes pendant le gonflement. Les molécules de gonflement pénètrent dans les régions amorphes moins compactes de la substance et s'interposent entre les oxhydriles des chaînes unis par liaison hydrogène. Mais les molécules d'eau sont

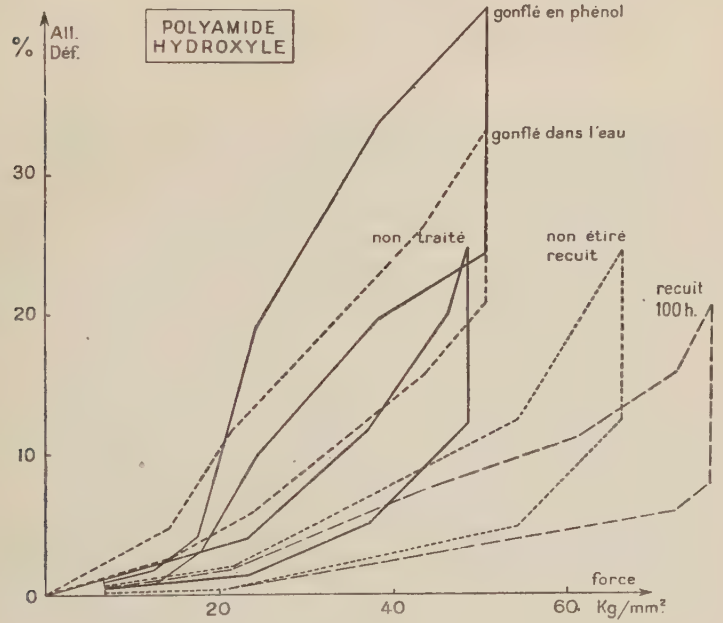


Fig. 32.

également capables de pénétrer dans les régions cristallines, ce que montrent les propriétés mécaniques du fil immergé dans l'eau, et d'y rester insérées *sans modifier les dimensions de la maille*, car les portions de chaînes macromoléculaires cristallisées sont suffisamment espacées, comme dans le cas de la cellulose (19).

Pendant le séchage des fils, l'élimination, d'ailleurs incomplète, des molécules de gonflement permet aux liaisons hydrogène perturbées de se développer à nouveau et favorise un réarrangement des chaînes qui accroît les régions cristallines aux dépens des régions amorphes.

Ces propriétés extrêmement intéressantes et susceptibles d'applica-

tion (1, 7) montrent que la superposition des deux modes d'interaction hydrogène entre fonctions amide d'une part et fonctions oxhydrile d'autre part a bien été réalisée et confirme parfaitement les données fournies par l'étude de la microstructure.

Ceci montre d'autre part que l'étude des propriétés mécaniques est un moyen puissant d'investigation de la microstructure et peut grandement aider à la compréhension des actions physicochimiques entre molécules de polymère et entre molécules de solvant et de polymère, dont ces propriétés sont la conséquence.

C. — Stabilité chimique

1) *A la chaleur.* — Le polyamide hydroxylé ne supporte pas le chauffage à température supérieure à 220°. Dès cette température, le produit brunit, qu'il se présente à l'état liquide pendant sa préparation ou à l'état solide s'il est de fabrication ancienne.

Ce caractère empêche en particulier la réalisation de copolymères entre l'hydroxyadipate et l'adipate d'hexaméthylène ammonium car ce dernier sel fond à température supérieure à celle que peut supporter sans dommage le sel hydroxylé.

2) *Aux agents chimiques.* — Pendant sa préparation, le polyamide hydroxylé est assez sensible à la présence d'oxygène, mais cependant beaucoup moins que le Nylon 66.

Cette sensibilité s'accroît avec la température et il est nécessaire d'effectuer la réaction en atmosphère parfaitement inerte pour obtenir un produit incolore de bonnes propriétés mécaniques.

L'hydrolyse sous l'action des alcalis est pratiquement négligeable, mais les solutions sodiques provoquent comme sur la cellulose un gonflement important avec destruction des liaisons hydrogène entre oxhydriles et formation vraisemblable de composés d'addition analogues à ceux que donne la cellulose (19).

L'acide sulfurique provoque à froid un durcissement superficiel qui rappelle la formation de parchemin végétal par son action sur le papier.

A chaud, il est possible d'obtenir l'hydrolyse complète des chaînes polyamidiques en leurs éléments, faciles à caractériser dans la solution sulfurique obtenue.

L'hexaméthylène diamine sous forme de sulfate peut être caractérisée par quelques réactions particulières (11) telles que : la précipitation de sels peu solubles :

jaune avec l'acide phosphomolybdique,
blanc avec l'acide phosphotungstique,
blanc avec le réactif de Nessler,

l'apparition de cristaux en aiguilles blanc brillant avec l'acide picrique, le dépôt d'iode brun noir brillant avec l'iode en solution d'iodure de potassium, la formation d'un sel double cristallin rouge cramoisi avec l'iodure de bismuth en solution d'iodure de potassium, sel décomposable par le mélange eau-alcool.

La solution neutralisée est colorée en jaune par le réactif de Berg (perchlorure de fer et acide chlorhydrique en solution très diluée) caractéristique des acides hydroxylés.

VI. — RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Le but de ce travail était d'obtenir un polyamide portant le long de sa chaîne macromoléculaire des fonctions oxhydriles libres.

Ce résultat a été recherché par la polycondensation de l'hexaméthylène diamine et de l'acide $\alpha\alpha'$ dihydroxyadipique.

A. — Après la mise au point de la préparation et de la purification du diacide, la polycondensation du sel d'ammonium qu'il forme avec la diamine a donné un composé constitué de chaînes polyamidiques linéaires pratiquement exemptes de fonctions ester, comme le montre en particulier l'examen des spectres d'absorption dans l'infrarouge.

Cependant, l'étude de la réaction a révélé l'existence d'une réaction simultanée très lente de déshydratation des oxhydriles entre eux pour former un petit nombre de ponts étheroxyde entre les chaînes.

Cette réaction encore très peu avancée pendant la formation des enchaînements polyamidiques peut cependant être poussée jusqu'à atteindre une structure tridimensionnelle infinie de gel ; elle donne au polyamide hydroxylé un caractère thermodurcissable, nouveau dans le domaine des polyamides.

B. — La longueur moyenne des chaînes et le nombre de liaisons pontales étheroxyde qui les unissent pour former une macromolécule ont été déterminés d'une part par dosage conductimétrique des groupes terminaux et d'autre part par mesure de pression osmotique. Le polymère très cristallin a pu être obtenu à l'état de fils orientés qui ont permis la détermination de la structure cristalline par étude des clichés de diffraction des rayons X.

Il a même été possible de situer la position relative des atomes dans la maille cristalline et de montrer que les groupes polaires se disposent de façon à développer le maximum d'interactions secondaires du type liaison hydrogène : interactions entre groupes amide qui s'établissent dans le plan des chaînes macromoléculaires et les unissent en nappes, et interactions entre fonctions oxhydrile appartenant à des nappes différentes.

Par suite de ces interactions hydrogène, les chaînes macromoléculaires, orientées suivant l'axe de fibre, se trouvent unies par des forces de cohésion puissantes dans les deux autres directions de l'espace.

C. — Les propriétés du polyamide hydroxylé découlent directement de sa structure. D'une part, il possède les propriétés de la famille des polyamides telles que : faible solubilité, résistance chimique, haute cristallinité, et d'autre part, il présente des caractères analogues à la cellulose que lui confèrent les fonctions oxhydrile libres réparties le long des macromolécules. On leur doit en particulier la solubilité dans la liqueur de Schweizer.

D. — Le polymère présente des propriétés mécaniques intéressantes dues à son double caractère : polyamidique et hydroxylé.

Des techniques de traction particulières, telles que le tracé de petits cycles fixés ont permis d'atteindre le mécanisme intime du réarrangement moléculaire au cours de la traction, et la dépendance très étroite entre la cristallisation et les propriétés mécaniques est apparue nettement. Le phénomène de recristallisation interne provoquée par les oxhydriles, qui tendent à s'ordonner, est accompagné d'une augmentation de la ténacité dépassant 50 o/o.

La réticulation des chaînes macromoléculaires par formation de ponts étheroxyde qui a lieu pendant le traitement thermique, a un effet analogue à la recristallisation sur les propriétés mécaniques, car elle augmente les forces de cohésion existant entre les chaînes.

Enfin, l'emploi de la diffraction des rayons X, concurremment avec la connaissance des diagrammes des allongements et des déformations mécaniques en fonction de l'effort d'un fil traité par des solvants, ont permis de déceler le mécanisme des interactions polymères-solvants.

BIBLIOGRAPHIE

1. B. F. numéro provisoire, 570.511 le 8 avril 1949.
2. R. Aelion. — *Ann. Chimie*, 1948, **3**, 5.
3. R. Aelion, G. Champetier. — *C. R. Acad. Sci.*, 1947, **224**, 346.
4. W. O. Baker. — *Advancing fronts in Chemistry*, vol. I, High polymers, Reinhold, 1945.
5. W. O. Baker, C. S. Fuller. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 2399.
6. G. Beauvalet. — *C. R. Acad. Sci.*, 1949, **228**, 1866.
7. G. Beauvalet, G. Champetier. — *C. R. Acad. Sci.*, 1949, **229**, 209.
   G. Beauvalet, G. Champetier. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, 636.
8. G. Beauvalet, G. Champetier, R. Tertian. — *C. R. Acad. Sci.*, 1949, **228**, 2028.
9. G. Beauvalet, P. Clément. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, D 1.

10. J. D. Bernal. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1926, A **113**, 117.
11. J. V. Braun, C. Muller. — *Ber.*, 1905, **38**, 2205.
12. R. Brill. — *J. Phys. Chem.*, 1943, B. **53**. 61.
13. W. Broser, K. Goldstein, H. E. Kruger. — *Koll. Z.*, 1944, **106**, 187.
14. E. R. Buckman. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 2696.
15. C. W. Bunn, E. V. Garner. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1947, A **189**, 39.
16. W. H. Carothers. — U. S. P., 2.071.250 (16/2/1937).
17. W. H. Carothers. — *Collected papers of — in high polymeric substances — high polymers*, vol. I, Inters. Publ. N. Y. (1940).
18. F. Chambret. — *Bull. Soc. Chim.*, 1947, **14**, 283.
19. G. Champetier. — *Ann. Chim.*, 1933, **20**, 12.
20. G. Champetier. — *Dérivés cellulosiques*, Dunod, Paris, 1947.
21. G. Champetier, J. Bonnet. — *J. Chim. Phys* , 1943, **40**, 27.
22. G. Champetier, R. Aelion. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, **15**, 683.
23. P. Chevenard, G. Champetier. — *C. R. Acad. Sci.*, 1946, **222**, 954 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1946, **13**, 464.
24. F. Ecochard. — *C. R. Acad. Sci.*, 1946, **222**, 656.
25. P. P. Ewald. — *Ann. der Phys.*, 1914 [4], **44**, 257.
26. P. J. Flory. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 372.
27. W. H. Haworth, R. L. Heath, L. F. Wiggins. — *J. Chem. Soc.*, 1944, 155.
28. P. Hill, E. E. Walker. — *J. Polymer Sci.*, 1948, **3**, 609.
29. K. Hoshino, K. Noissiki. — *J. Chem. Soc. Japan*, 1942. **63**, 1170.
30. V. Korshak, V. Zanyatins. — *Acta Physico Chem. U. R. S. S.*, 1946, **21**, 723.
31. F. Maillard, O. Roechrich, O. Queant. — *Notice éditée par le Conservatoire National des Arts et Métiers*, Paris.
32. A. Matthes. — *J. Prakt. Chem.*, 1943, **162**, 245.
33. G. B. Taylor. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 636.
34. J. E. Waltz. — *Ind. Eng. Chem. Anal.*, Ed. 1947, **19**, 448.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire Ecole Supérieure de Physique et de Chimie de Paris, Prof. G. Champetier*).*

RECHERCHES SUR LES CONDITIONS DE PRÉCIPITATION ET DE STABILITÉ EN MILIEU AQUEUX DES URANATES D'AMMONIUM, DE SODIUM ET DE POTASSIUM

APPLICATION A L'ÉTUDE DES SULFURES : « ORANGÉ » ET « ROUGE » D'URANIUM

Par Gabriel TRIDOT

INTRODUCTION

Les uranates sont les sels que forme l'oxyde d'uranium hexavalent avec les bases fortes.

Ils appartiennent aux types suivants :

I. — UO_4M_2 sels de l'acide uranique UO_3, H_2O.
II. — $U_2O_7M_2$ sels de l'acide pyrouranique $2UO_3$, H_2O.
III. — $(UO_3)_nM_2O$ sels complexes.

Les uranates alcalins signalés dans la littérature sont nombreux et mal définis. Nos connaissances s'appuient sur des données imprécises relatives à des travaux plus ou moins anciens.

Ditte (1) prépare les sels du type I en fondant dans un creuset de platine l'oxyde vert U_3O_8 additionné de chlorure alcalin ou d'un mélange de chlorure et de carbonate alcalin ou alcalino-terreux.

Ann. de Chim., 12e série, t. 5 (Mai-Juin 1950).

Stolba (2) en faisant agir un excès de soude ou de potasse sur un sel d'uranyle signale la formation des pyro-uranates de sodium ou de potassium par l'intermédiaire de l'hydroxyde d'uranyle. D'autres composés contenant davantage d'UO_3 par rapport aux pyro-uranates sont signalés par Zehenter (3) qui les prépare par décomposition d'acétates doubles d'uranyle et de métal alcalin.

L'existence de tous ces corps n'a pas été mise à l'épreuve des mesures physiques.

Plus récemment Hess (4) par des mesures de conductibilité et Guiter (5-6) par des mesures de *p*H ont présenté la question sous un aspect plus systématique.

Une étude de Kraft (7), appliquée à la précipitation de divers sels d'uranyle (*o*.phosphates, *o*.arséniates, phosphites, arsénites) utilisant la conductimétrie et l'analyse chimique a permis des conclusions nettes, renouvelé cette question et l'a dégagée de ses erreurs. Elle nous a incité à faire un travail analogue pour les uranates alcalins.

Ce travail se propose de contrôler, étendre ou renouveler nos connaissances sur la formation des uranates de sodium, de potassium et d'ammonium et du sulfure complexe d'uranyle, par voie aqueuse.

Nos recherches portent sur les produits formés par action de la soude, de la potasse, de l'ammoniaque ou du sulfure de sodium sur le nitrate ou l'acétate d'uranyle. Le mélange des deux réactifs entraîne toujours une précipitation plus ou moins immédiate que l'on suit d'une manière systématique par des mesures de conductibilité ou de *p*H. Les indications données par les courbes de conductimétrie ou de *p*H, quant à la nature des précipités, sont toujours soumises à l'épreuve d'analyses chimiques. L'emploi d'une méthode physique permet de restreindre le nombre d'analyses dont les résultats recoupent les indications données par les courbes de conductibilité ou de *p*H.

Diverses études analytiques et critiques ont montré que les courbes traduisant la variation d'un caractère physique de la solution-mère doivent être interprétées avec prudence quant aux conclusions à tirer pour fixer la composition des corps formés.

Ainsi, Mlle Quintin (8) met en évidence l'insuffisance du *p*H pour des conclusions sûres et complètes et Byé (9) montre qu'une cassure sur une courbe de conductibilité n'est pas forcément caractéristique d'un corps formé et inversement qu'un composé peut passer inaperçu sur de telles courbes.

Les recoupements doivent être variés pour infirmer ou confirmer les indications données par les courbes.

Outre l'analyse chimique qui est le critérium principal de ce travail, deux recoupements particuliers nous ont été d'un grand secours très général :

a) Inversion de l'ordre de mélange des deux solutions, la courbe directe est obtenue en versant la solution alcaline dans la solution de sel d'uranyle, la courbe inverse en additionnant la solution de sel d'uranyle à la base alcaline. Cela permet, au début des additions, dans l'un et l'autre cas, de se trouver en milieu très riche d'un réactif par rapport à l'autre et notamment de voir le comportement des sels d'uranyle en milieu très basique. Nous verrons qu'une telle méthode nous a permis d'identifier les mono-uranates.

b) Dosage en retour, par conductimétrie, de l'excès de réactif, suivi de la dégradation des différents uranates formés, par addition d'acide nitrique ou acétique suivant que l'on emploie le nitrate ou l'acétate d'uranyle. Ce mode opératoire nous a permis d'identifier certains équilibres et de mettre en évidence les di-uranates peu caractérisés sur les courbes directes.

Ce mémoire comprend trois parties :

I. — Technique opératoire.

II. — Étude sur la formation des uranates d'ammonium, de sodium et de potassium.

III. — Sur la formation des sulfures « orangé » et « rouge » d'uranium.

PREMIÈRE PARTIE

TECHNIQUE OPÉRATOIRE

Appareils de mesure. — *a*) Les mesures de *p*H se font avec un *p*H-mètre Jouan à électrode de verre, donnant une précision de 1/10 d'unité *p*H.

Le vase à précipiter est un bécher de 250 cm³ reposant sur une plaque de bakélite destinée à l'isoler. La solution est agitée mécaniquement. La jonction avec l'appareil se fait suivant la chaîne : Borne — 1 électrode de verre 1 solution 1 pont en agar-agar 1 KCl 1 électrode de référence 1 Borne +.

b) Les résistances se mesurent avec un pont de Koklrausch. La cellule de mesure est en circuit avec une boîte de résistance étalon A. O. I. P. ; une tête de pont A. O. I. P. permet de faire varier le

rapport du pont entre 10^{-4} et 10^{4}. La tension utilisée sur le pont est généralement de 30 V. L'appareil de zéro est un amplificateur de trois lampes avec trèfle cathodique à étalement maximum. La précision est de l'ordre de 1 ω entre 500 et 5 000 ω.

Le gaz carbonique de l'air agissant sur les uranates alcalins pour former des uranylcarbonates solubles, nous avons été conduit à utiliser deux cellules de mesure.

1° Sur la partie supérieure d'un bécher de 250 cm³ (fig. 1), on fixe un anneau de rhodoïd (Rh) percé en son centre d'un large orifice. Dans la partie annulaire, sont collés au rhodoïd deux tubes diamétralement opposés portant chacun une électrode E de platine platiné de 1,5 cm² de surface. L'anneau est maintenu au bécher par trois agrafes qui lui assurent une fixité parfaite. Une agitation rotative et centrale (A) permet d'assurer l'homogénéité de la solution. Cette cellule est utilisée pour les mesures à l'air libre.

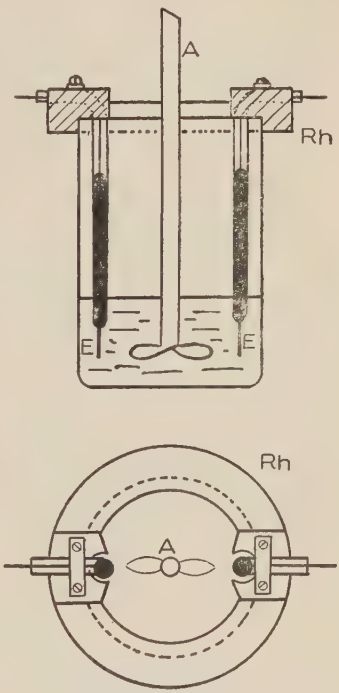


Fig. 1.

2° Les mesures en atmosphère privée de gaz carbonique sont faites dans un ballon à cinq tubulures, la tubulure centrale porte un bouchon livrant passage à un agitateur à cloche avec joint de mercure. Les tubes portant les électrodes sont fixés par deux bouchons durs à deux tubulures périphériques et opposées. Les deux autres ouvertures servent respectivement à ajouter le réactif et au passage du gaz. On évite toute rentrée d'air chargé de CO_2 en maintenant à l'intérieur une légère surpression d'oxygène lavé dans une solution concentrée de soude.

Le vase à réaction est placé dans un thermostat chauffé par effet Joule et refroidi en été par un courant d'eau. Le circuit de chauffe commandé par un relai basculant à mercure est actionné par un régulateur mercure-toluène qui permet de maintenir une température constante de $20° \pm 0,1$.

Dosages. — Le nitrate et l'acétate d'uranyle sont des produits R. P. étiquetés « pour analyse ». La soude et la potasse titrées sont préparées à partir de solutions très concentrées (les carbonates y étant insolubles) et décantées, elles titrent moins de 0,5 o/o de carbonate. Une burette automatique protégée de l'atmosphère ambiante par des pièges à chaux sodée permet les manipulations sans carbonatation du réactif.

Les précipités obtenus étant gélatineux et colloïdaux nous avons rarement employé des solutions plus concentrées que N/10 pour éviter une trop grande adsorption du réactif précipitant. Les précipités stables à l'eau sont lavés par décantation et filtrés sur des creusets poreux Norton qui, seuls, retiennent tous les précipités.

Dans le vase à réaction on met toujours 25 cm^3 de solution de sel ou de base et de l'eau bouillie de manière à recouvrir les électrodes. Les additions de réactifs se font par 0,5 ou 1 cm^3. Les temps d'agitation sont les mêmes entre deux additions de réactif, mais les courbes ont été établies avec des temps d'agitation différents de manière à suivre l'évolution des précipités au sein de la solution-mère pour des expériences identiques, ceci dans le but de ne pas confondre équilibre et corps défini.

Nous avons choisi le nitrate et l'acétate d'uranyle parce que le premier est un sel d'acide fort et le second d'acide faible. De plus ce sont les deux produits commerciaux courants étiquetés « pour analyse » et faciles à recristalliser.

DEUXIÈME PARTIE

LES URANATES ALCALINS

CHAPITRE PREMIER

URANATES D'AMMONIUM

A) A partir du nitrate d'uranyle. — En ajoutant de l'ammoniaque au nitrate d'uranyle, on obtient une courbe conductimétrique à trois branches que délimitent trois cassures très nettes (fig. 2, I). Elles apparaissent lorsqu'on a ajouté respectivement 2 et 3 molécules de base pour 1 molécule de nitrate d'uranyle. La première (A) correspond à la précipitation de l'hydrate d'uranyle suivant la réaction :

$$(NO_3)_2UO_2 + 2NH_4OH \rightarrow UO_3, xH_2O + 2NO_3NH_4. \qquad (1)$$

La deuxième (B) correspond à la réaction entre 2 molécules d'hydrate d'uranyle et 2 molécules d'ammoniaque avec formation de di-uranate da'mmonium :

$$2UO_3, xH_2O + 2NH_4OH \rightarrow U_2O_7(NH_4)_2 + 3H_2O. \qquad (2)$$

On obtient au début des additions d'ammoniaque un précipité jaune floconneux qui se redissout par agitation en donnant une solution jaune de plus en plus foncée. Corrélativement la résistance diminue et la

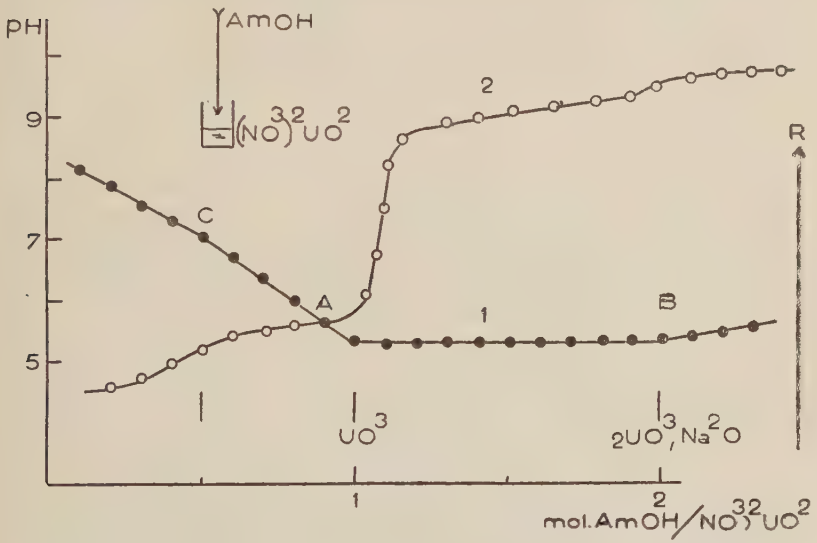


Fig. 2.

courbe de pH marque un léger point d'inflexion pour $p\text{H} = 5{,}25$. C'est seulement après addition de 1,5 molécules de NH_4OH pour 1 molécule de $(NO_3)_2UO_2$ qu'un louche apparaît (C) qui va en s'intensifiant pour donner l'hydrate d'uranyle. Le précipité de UO_3, xH_2O se forme à ce moment ; il est jaune et d'aspect gélatineux.

La précipitation de l'ion UO_2^{++} est complète après l'addition de 2 molécules de NH_4OH ; en effet, la liqueur surnageante ne donne aucune coloration avec le ferrocyanure de potassium.

Par la suite, le précipité évolue par fixation d'ion ammonium. Aucun ion nouveau n'est introduit en solution. On observe alors une branche de courbe horizontale jusqu'au point marquant la fin de la réaction (2). Après ce point singulier la résistance augmente de nouveau régulière-

ment et aucun autre accident n'est signalé ; la présence du mono-uranate ne se manifeste pas sur la courbe. La courbe de pH (fig. 2, II) marque un saut de 2,75 unités pH après la formation de l'hydrate d'uranyle, puis un léger accident pour la formation du di-uranate.

Les analyses confirment ces données.

Le di-uranate est analysé de la façon suivante : un grand excès d'ammoniaque titrée est ajouté, en agitant fortement, à un volume connu de nitrate d'uranyle titré. Le précipité est laissé à décanter et lavé 4 à 5 fois, on filtre sur un creuset Norton. Le filtrat est recueilli et l'ammoniaque n'ayant pas réagi est dosée par SO_4H_2 en présence de rouge de méthyle comme indicateur.

Le tableau I montre les résultats de deux analyses.

Tableau I

Poids UO_3 contenu dans $(NO_3)_2UO_2$ en g.	Poids $(NH_4)_2O$ ajouté au $(NO_3)_2UO_2$ en g.	$(NH_4)_2O$ pour précipiter UO_3 du $(NO_3)_2UO_2$ en g.	$(NH_4)_2O$ dans le filtrat en g.	$(NH_4)_2O$ dans l'uranate en g.	$\frac{\text{Mol. } UO_3}{\text{Mol. } (NH_4)_2O}$
0,6744	0,1976	0,1225	0,0132	0,0619	1,98
0,6744	0,1976	0,1225	0,0116	0,0635	1,96

C'est bien le di-uranate d'ammonium, il se forme directement à partir de l'hydroxyde pour fixation d'ammoniaque. Il est le produit final de l'action de l'ammoniaque sur le nitrate d'uranyle. En effet en répétant les expériences précédentes sans laver le précipité on obtient toujours des rapports $\frac{UO_3}{(NH_4)_2O}$ voisins de 2. Il a été signalé par Stolba (2) d'après lequel il n'existe pas d'autre uranate d'ammonium.

Contrairement au cas précédent, en ajoutant du nitrate d'uranyle à de l'ammoniaque, un précipité jaune apparaît immédiatement. La résistance de la solution est constamment décroissante : ceci s'explique par le fait que l'ammoniaque est une base très peu dissociée. La courbe présente trois brisures nettes (fig. 3, courbe I).

La première (A) s'observe pour un rapport $\frac{UO_3}{(NH_4)_2O}$ variable avec le temps d'agitation mais toujours inférieur à 1. Nous avons analysé le corps formé de la façon suivante : on ajoute à de l'ammoniaque titré une quantité connue de nitrate d'uranyle, quantité inférieure à celle nécessaire pour arriver à la première brisure. On agite assez longtemps

(2 heures environ), on filtre sans laver sur creuset Norton. On en déduit d'après NH_4OH consommé le rapport $\frac{UO_3}{(NH_4)_2O}$, il est très voisin de 1.

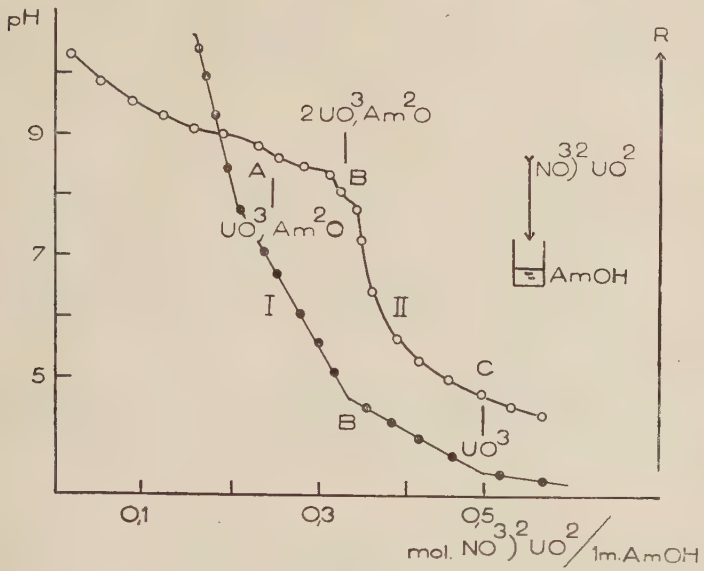


Fig. 3.

Tableau II

UO_3 dans $(NO_3)_2UO_2$ en g.	$(NH_4)_2O$ ajouté en g.	$(NH_4)_2O$ pour précipiter UO_3 en g.	$(NH_4)_2O$ dans le filtrat en g.	$(NH_4)_2O$ dans le précipité en g.	$\frac{\text{Mol. } UO_3}{\text{Mol. } (NH_4)_2O}$
0,5517	0,2958	0,1003	0,0972	0,0983	1,02
0,2207	0,1188	0,0401	0,0389	0,0398	1,01

Le tableau II ci-dessus montre que le corps qui se forme au début est l'uranate normal d'ammonium, qui évolue avant sa précipitation complète. Il n'est pas stable à l'eau. Si dans les expériences ci-dessus le précipité est lavé, les pertes d'ammoniaque qui en résultent ramènent le rapport $\frac{UO_3}{(NH_4)_2O}$ à 2 ; une hydrolyse se produit suivant la réaction :

$$2UO_4(NH_4)_2 + H_2O \rightarrow U_2O_7(NH_4)_2 + 2NH_4OH.$$

A partir du point A, la résistance diminue et en B une cassure très nette marque la formation du di-uranate.

$$3UO_4(NH_4)_2 + (NO_3)_2UO_2 \rightarrow 2U_2O_7(NH_4)_2 + 2NO_3NH_4.$$

La troisième cassure (C) se produit après l'addition de l'équivalent de 1 molécule de $(NO_3)_2UO_2$ pour 2 molécules d'ammoniaque et indique la formation de l'hydrate d'uranyle :

$$U_2O_7(NH_4)_2 + (NO_3)_2UO_2 \rightarrow 3UO_3, xH_2O + 2NO_3NH_4.$$

L'addition de nouvelles quantités de nitrate d'uranyle provoque par la suite une dissolution du précipité en donnant une coloration jaune rencontrée au début des additions d'ammoniaque au nitrate d'uranyle.

Le mono-uranate et le di-uranate se présentent sous forme de poudres amorphes insolubles dans l'eau, mais très solubles dans les acides sulfurique, chlorhydrique et acétique en donnant les sels d'uranyle et d'ammonium correspondants.

Une courbe de *p*H établie dans les mêmes conditions (fig. 3, courbe II) montre deux accidents très nets pour le mono et le di-uranate puis une diminution de *p*H très accentuée dont le terme marque la formation de l'hydrate.

En résumé, l'action de l'ammoniaque sur le nitrate d'uranyle confirme l'existence du di-uranate, déjà signalé, qui se forme à partir de l'hydroxyde. Le mono-uranate n'est stable qu'en milieu très ammoniacal et ne s'obtient que par addition de nitrate d'uranyle à l'ammoniaque. Il se transforme très facilement en di-uranate par l'eau et par le nitrate d'uranyle $(NO_3)_2UO_2$. A notre connaissance, il n'a pas été signalé de mono-uranate d'ammonium à partir de nitrate d'uranyle et d'ammoniaque. Seul Montignie (10) indique sa formation en mélangeant du nitrate d'uranyle et de l'hexaméthylènetétramine.

Le di-uranate est seul stable à l'eau.

B. — A PARTIR D'ACÉTATE D'URANYLE. — La courbe conductimétrique traduisant l'action de l'ammoniaque sur l'acétate d'uranyle (fig. 4) est assez analogue à celle obtenue avec le nitrate. La résistance décroît d'abord très rapidement jusqu'à apparition d'un précipité persistant qui a lieu après addition de 1,5 molécule de NH_4OH pour 1 molécule d'acétate (A). Une cassure très accentuée marque la fin de précipitation de l'hydrate d'uranyle (B). A partir de ce moment, il y a réaction entre l'ammoniaque et l'hydrate d'uranyle pour former des uranates, mais la formation du di-uranate n'est pas marquée sur la courbe; la courbe montre seulement une cassure pour l'addition de 4 molécules de NH_4OH par molécule d'acétate, ce qui correspond à la formation du mono-uranate (C). Nous n'avons pas obtenu de courbe conductimétrique de

neutralisation de l'ammoniaque en excès en raison de la faible dissociation de cette base. La courbe montre simplement une forte concavité continue tournée vers les ordonnées positives.

Nous avons alors filtré et dosé l'ammoniaque recueillie sans laver le précipité. Le tableau III manifeste la formation de mono-uranate d'ammonium qui se transforme par lavage en di-uranate par perte d'ammoniaque.

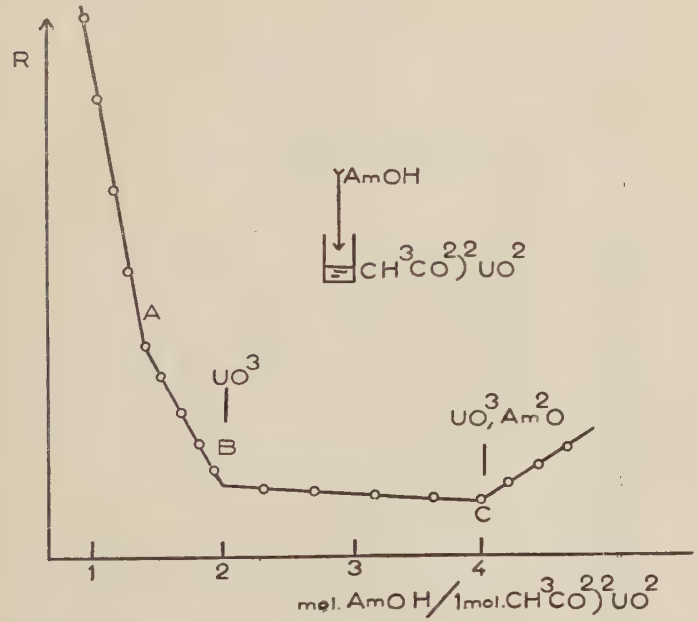


Fig. 4.

Tableau III

Poids UO_3 dans $(NO_3)_2UO_2$ en g.	Poids $(NH_4)_2O$ ajouté en g.	Poids $(NH_4)_2O$ pour précipiter UO_3 en g.	$(NH_4)_2O$ dans le filtrat en g.	$(NH_4)_2O$ dans le précipité en g.	$\frac{\text{Mol. } UO_3}{\text{Mol. } (NH_4)_2O}$
0,7172	0,4017	0,1303	0,1437	0,1277	1,02
0,7172	0,4017	0,1303	0,1417	0,1297	0,97

La courbe inverse (fig. 5, courbe 1) est absolument semblable à celle obtenue avec le nitrate d'uranyle et l'ammoniaque. Elle manifeste le mono-uranate (C), le di-uranate (D) et l'hydroxyde (B) qui se redissout par addition d'un excès de nitrate d'uranyle en redonnant la liqueur jaune rencontrée au début des additions d'ammoniaque à l'acétate d'uranyle.

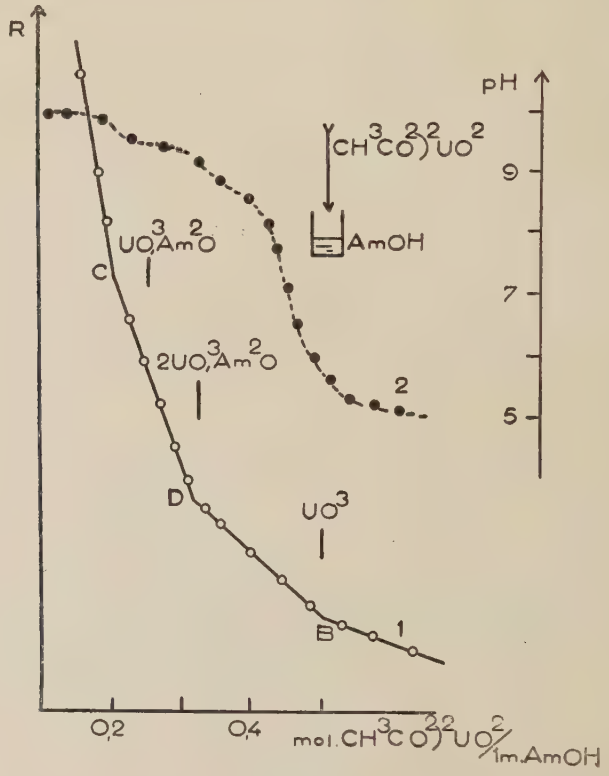


Fig. 5.

Dans ce cas on retrouve les mêmes composés en renversant l'ordre d'addition des réactifs.

La courbe de *p*H (fig. 5, courbe 2) établie dans les mêmes conditions confirme ces conclusions, en marquant le mono et le di-uranate par des points d'inflexion.

En résumé, les seuls composés stables formés par addition d'ammoniaque au nitrate ou à l'acétate d'uranyle, dans les conditions de la précipitation, sont l'hydroxyde UO_3, xH_2O et le di-uranate.

Le di-uranate se forme toujours soit à partir de l'hydroxyde par fixation directe de l'ammoniaque, soit par évolution du mono-uranate. Celui-ci se forme par addition d'ammoniaque à du di-uranate en présence seulement d'acétate d'ammonium ou par addition de nitrate ou d'acétate d'uranyle à un grand excès d'ammoniaque. Il n'est stable qu'en milieu très ammoniacal, le nitrate, l'acétate d'uranyle et l'eau le transforment en di-uranate.

Par lavage à l'eau, il libère de l'ammoniaque.

CHAPITRE II

URANATES DE SODIUM

A. — A PARTIR DE NITRATE D'URANYLE. — En suivant par conductimétrie l'action de la soude sur le nitrate d'uranyle (fig. 6, courbe 2) on obtient une courbe à quatre branches qui déterminent trois cassures nettes. Celles-ci apparaissent respectivement après addition de 1,6 ; 2 et 2,4 molécules de soude pour 1 molécule de $(NO_3)_2UO_2$. Pour les additions supérieures à 2,4 molécules la résistance décroît très rapidement et cette branche de courbe présente une concavité très prononcée indiquant l'introduction d'ions OH dans le système sans réaction apparente.

Sur la première branche on retrouve toujours des points aberrants. Cette anomalie pourrait être interprétée comme le signe de formation d'un sel basique soluble N_2O_5, $2UO_3$ signalé antérieurement : Britton (11), Jolibois et Bossuet (12). Cependant aucun autre indice ne nous a permis d'en vérifier avec certitude l'existence, la courbe de pH (fig. 2) ne présente à cet endroit aucune inflexion.

Jusqu'au point correspondant à la première cassure (A) la solution reste limpide, sa couleur s'intensifie très fortement après l'addition de 1 molécule de NaOH pour 1 molécule de $(NO_3)_2UO_2$ (observation déjà formulée par Britton). Puis il se forme un louche qui va en s'amplifiant pour former finalement un précipité gélatineux jaune qui décante mal. Aucune variation de couleur ne permet de distinguer à l'œil les transformations ultérieures.

En admettant que la soude ajoutée se transforme entièrement en NO_3Na, on déduit de la position de la première cassure que le rapport $\frac{UO_3}{N_2O_5}$ dans le sel basique formé est égal à 5. En éliminant l'eau, soit par élévation de température, soit par évaporation sous vide, on aboutit à un précipité d'UO_3. L'analyse directe est impossible, on ne peut isoler le corps pur. La courbe de pH marque une inflexion pour ce point singulier qui se situe à $p\text{H} = 4{,}6$.

La deuxième cassure (B) marque la fin de précipitation de l'hydroxyde d'uranyle sous forme gélatineuse ; le pH à ce moment est voisin de 5. Ce composé passe inaperçu sur la courbe de pH (fig. 9), cela est dû au fait que l'hydrate fixé immédiatement la soude que l'on continue d'ajouter pour former le composé $5UO_3, Na_2O$. La troisième branche de

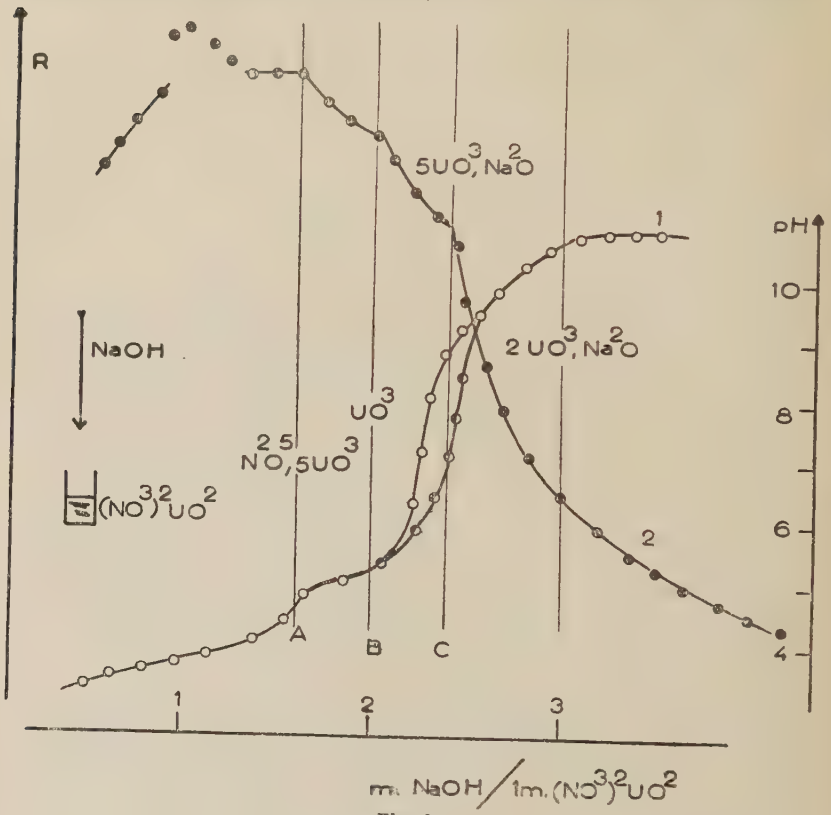


Fig. 6.

la courbe conductimétrique est nettement décroissante. Il semble qu'un composé nouveau intervienne. La cassure (C) qui termine cette branche indique un rapport $\frac{UO_3}{Na_2O}$ égal à 5.

$$5UO_3 + Na_2O(2NaOH) \rightarrow 5UO_3, Na_2O.$$

Cette réaction est relativement rapide, bien que le système soit hétérogène, cependant on peut observer un léger retard. Pour cela il suffit

de tracer une courbe de pH en faisant les lectures immédiatement après l'addition de soude et une autre en attendant les valeurs stables. Seule la dernière a un point d'inflexion correspondant au penta-uranate, l'autre marque un composé intermédiaire entre le penta-uranate et UO_3.

Après la dernière cassure, la courbe conductimétrique décroît rapidement sans présenter de nouvel accident. A partir de ce moment il ne s'agit que d'un équilibre ou simplement l'introduction d'ion OH, on aperçoit en effet une concavité tournée vers les ordonnées positives.

La résistance mesurée diminue en fonction du temps après le point singulier correspondant au penta-uranate. Une courbe établie après stabilisation de la résistance permet de déterminer deux portions droites se coupant à angle obtus. Le rapport $\frac{UO_3}{Na_2O}$ correspondant est voisin de 2. Cet accident est peu net et difficile à localiser en raison de la lenteur de la transformation et du fait que les branches se coupent à angle très obtus.

Nous avons exploré ce domaine en ne ıtralisant, par l'acide nitrique, la soude en excès après des durées d'agitation variables. Cette neutrali-

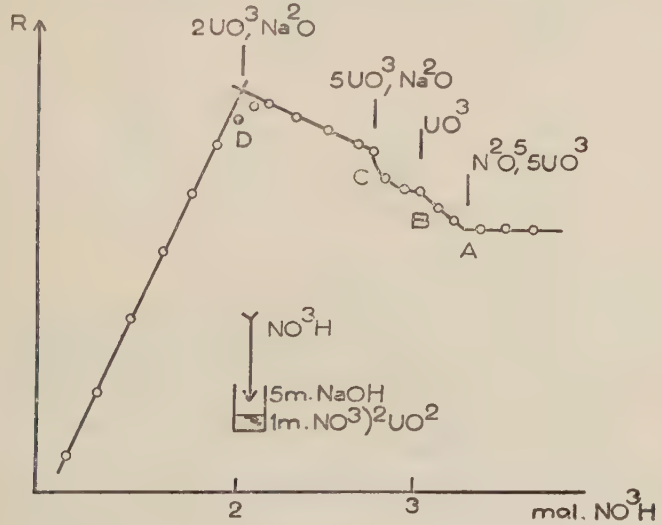


Fig. 7.

sation est suivie par des mesures de résistances sans rien changer au système. On verse un excès connu de soude dans un volume déterminé de $(NO_3)_2UO_2$ de façon à dépasser la composition du di-uranate. On laisse agiter 24 heures, puis on ajoute de l'acide nitrique. La courbe obtenue est d'abord croissante, indiquant la neutralisation de la soude en excès puis présente une cassure à angle très aigu (fig. 7). De la

détermination de cette cassure (D) on en déduit la soude utilisée pour arriver au produit final. Le rapport $\frac{UO_3}{Na_2O}$ est égal à 2.

Les analyses confirment pleinement les indications données par les courbes.

On fait agir une quantité connue de soude sur un volume déterminé de nitrate d'uranyle titré de façon que le rapport $\frac{UO_3}{Na_2O}$ soit très nettement supérieur à 2. On laisse agiter 24 heures à l'abri de l'air et on filtre en recueillant le filtrat, on dose la soude, qui n'a pas réagi, par l'acide sulfurique en présence d'hélianthine (le lavage du précipité ne provoque pas de perte en NaOH).

Le tableau IV groupe les résultats :

TABLEAU IV

$(NO_3)_2UO_2$ N/10 cm³	NaOH N/10 versés dans $(NO_3)_2UO_2$ cm³	NaOH N/10 pour précipiter UO_3 cm³	NaOH N/10 dans le filtrat cm³	NaOH absorbés par l'uranate cm³	$\frac{\text{Mol. } UO_3}{\text{Mol. } Na_2O}$
24,92	50,90	24,92	13,20	12,78	1,95
24,92	50,90	24,92	13,71	12,27	2,03
24,92	50,90	24,92	13,46	12,52	1,99

Le rapport $\frac{UO_3}{Na_2O}$ est donc toujours très voisin de 2.

L'acide nitrique après neutralisation de la soude en excès dégrade le di-uranate en donnant tous les corps intermédiaires rencontrés sur la courbe directe : penta-uranate (C), hydroxyde (B) et redissolution de l'hydroxyde (A). Une courbe de *p*H montrant l'action de l'acide nitrique sur le di-uranate en présence d'un excès de soude donne deux inflexions très marquées pour le di-uranate et le penta-uranate.

En inversant l'ordre des réactifs (addition de nitrate d'uranyle à la soude) la courbe conductimétrique (fig. 8, courbe 1) a une allure toute différente. Une cassure très accentuée marque la fin de précipitation du di-uranate. Deux brisures moins nettes suivent ; elles caractérisent le penta-uranate ($5UO_3$, Na_2O) (C) et l'hydroxyde UO_3, H_2O (B).

La transformation du di-uranate en penta-uranate est ici particulièrement lente, l'abscisse dépend du temps d'agitation. La réaction est la suivante :

$$2(2UO_3, Na_2O) + (NO_3)_2UO_2 \rightarrow 5UO_3, Na_2O + 2NO_3Na.$$

La transformation du penta-uranate en hydroxyde est encore bien plus lente et n'est pas toujours marquée sur la courbe.

Aucune anomalie ne permet de déceler sur la courbe la redissolution du précipité d'hydroxyde par addition de nitrate d'uranyle, cependant nous obtenons une solution jaune foncé comme au début des additions de soude au nitrate d'uranyle.

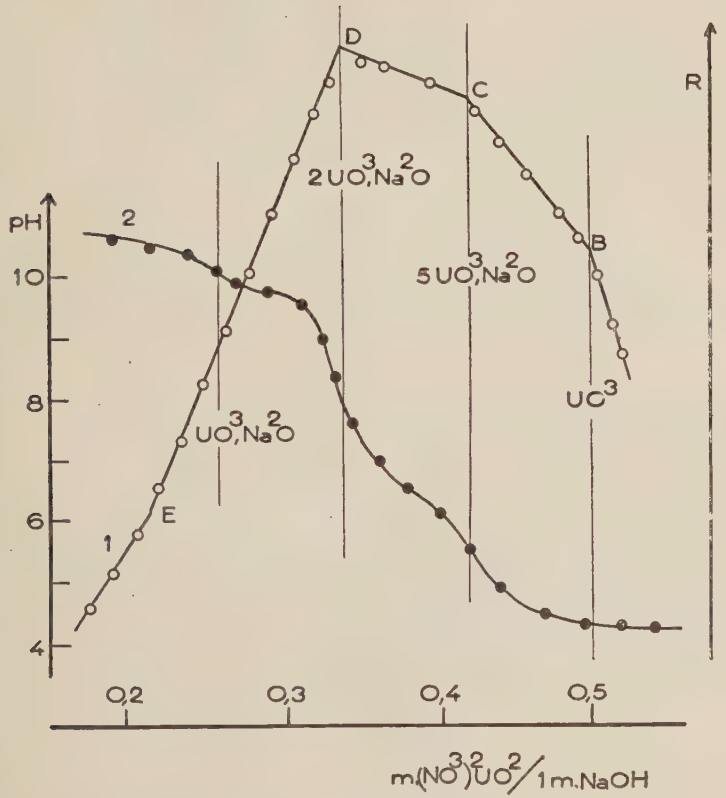


Fig. 8.

Contrairement à la courbe directe un précipité se forme immédiatement dès la première addition de nitrate d'uranyle à de la soude, il est jaune pâle.

Entre le début des additions et l'abscisse déterminant le di-uranate, deux branches de courbe se raccordent à un angle très obtus (E). L'intersection des deux parties rectilignes caractérise un corps pour lequel $\frac{UO_3}{Na_2O}$ est toujours inférieur à 1. Il est d'autant plus voisin de 1 que

l'agitation est plus forte ; c'est-à-dire que le contact solide-solution est meilleur et de plus longue durée. Ce fait est bien plus net sur la courbe de pH (fig. 8, courbe 2) qui marque un saut de 0,8 unité pH. L'inflexion caractérise nettement le mono-uranate. Le nitrate d'uranyle détruit ce composé instantanément en le transformant exclusivement en di-uranate et cela très facilement.

Nous avons analysé le précipité initial de la façon suivante : on verse un certain volume d'une solution titrée de $(NO_3)_2UO_2$ dans une quantité de soude en excès, on agite 24 heures, filtre sur un creuset Norton sans laver mais en essorant soigneusement. On dose NaOH dans le filtrat et on en déduit NaOH utilisé pour former le précipité.

Le tableau suivant (V) correspond à ces analyses :

Tableau V

NaOH N/10 cm³	$(NO_3)_2UO_2$ N/10 cm³	NaOH N/10 dans le filtrat cm³	NaOH N/10 pour précipiter UO_3 cm³	NaOH N/10 pour former l'uranate cm³	$\frac{\text{Mol. } UO_3}{\text{Mol. } Na_2O}$
24,95	4,26	16,95	4,26	3,74	1,13
24,95	8,52	8,18	8,52	8,25	1,03
24,95	10,65	4,16	10,65	10,14	1,05

Il résulte des analyses que le produit initial est bien le mono-uranate. Le précipité contient un petit excès de soude, ce qui est normal, puisque le précipité gélatineux n'a pas été lavé.

Dans une variante des expériences précédentes, on suit par alcalimétrie les pertes en NaOH subies par les lavages successifs.

Le tableau VI montre que le rapport $\frac{UO_3}{Na_2O}$ croît jusqu'à 2.

Tableau VI

NaOH cm³	$(NO_3)_2UO_2$ cm³	NaOH dans le filtrat cm³	NaOH pour précipiter UO_3	NaOH pour former l'uranate cm³	$\frac{\text{Mol. } UO_3}{\text{Mol. } Na_2O}$
24,95	4,26	16,36	4,26	4,14	1,03
	1er lavage	+ 1,52	»	2,82	1,48
	2e lavage	+ 0,32	»	2,49	1,70
	3e lavage	+ 0,35	»	2,14	1,99
	4e lavage	0	—	—	—

On voit que la soude passe progressivement en solution jusqu'à une limite qui manifeste l'existence du di-uranate comme résidu.

$$2(UO_3, Na_2O) + H_2O \rightarrow 2UO_3, Na_2O + 2NaOH.$$

En résumé l'action mutuelle de la soude donne naissance à trois uranates dans l'ordre penta, di, mono.

Le di-uranate ne s'obtient que par décomposition du mono-uranate ou du penta-uranate, c'est le plus stable et le plus connu. Le penta-uranate s'obtient à partir de l'hydrolyse ou par action du nitrate d'uranyle ou de l'acide nitrique sur le di-uranate. Dans ce dernier cas, la décomposition du di-uranate par l'acide nitrique est immédiate alors qu'elle donne lieu à un équilibre par action du nitrate d'uranyle.

Les sels $7UO_3$, Na_2O signalé par Hess et $7UO_3$, $2Na_2O$ signalé par Guiter (5) et Hess (4) ne se manifestent pas. Il s'agit pensons-nous de mélanges de penta et de di-uranate en équilibre.

Nous avons mis en évidence la formation du mono-uranate par action du nitrate d'uranyle sur la soude et montré sa facile décomposition par l'eau, l'acide nitrique et le nitrate d'uranyle.

B. — A PARTIR D'ACÉTATE D'URANYLE. — La courbe conductimétrique représentant l'action de la soude sur l'acétate d'uranyle (fig. 9, courbe 1)

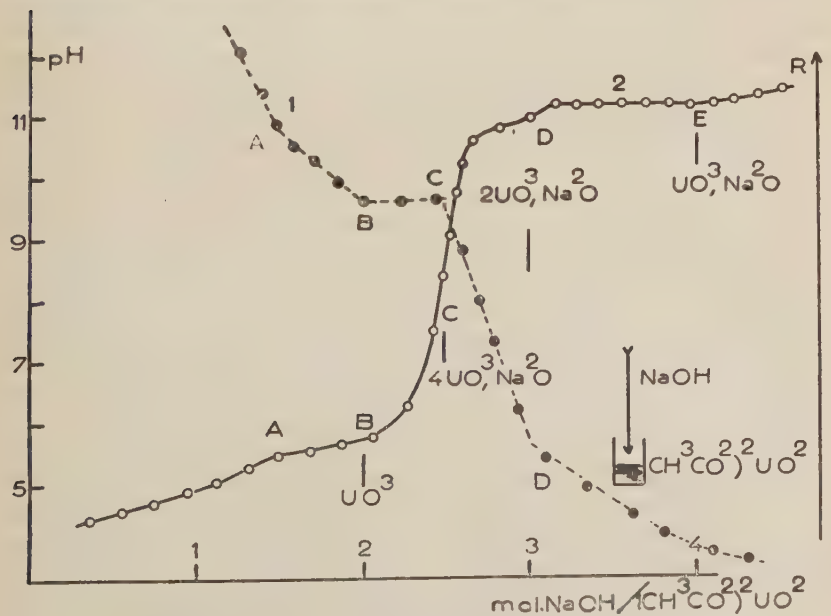


Fig. 9.

est assez analogue à celle obtenue avec le nitrate. Elle présente les deux mêmes cassures pour 1,6 et 2 molécules de soude caractérisant le début de précipitation et la formation complète de l'hydroxyde d'uranyle. La troisième cassure (C) a lieu après addition de 2,5 molécules de soude au lieu de 2,4 pour le nitrate.

La première branche contrairement au nitrate d'uranyle est très décroissante et la première cassure (A) est très difficile à localiser en raison de la forte pente des deux premiers tronçons, elle correspondrait au rapport $\frac{UO_3}{(CH_3CO)_2O} = 5$. La première pente n'est jamais rectiligne, la deuxième au contraire coupe à angle vif le troisième tronçon pour marquer nettement la formation de l'hydroxyde d'uranyle (B).

A partir de l'hydrate il y a réaction avec la soude ajoutée pour former un uranate dont le rapport $\frac{UO_3}{Na_2O}$ est fixe et toujours égal à 4 (C). Cette branche est toujours parallèle aux abscisses. Puis la résistance décroît fortement en donnant deux branches rectilignes qui se coupent à angle obtus (D), si on attend assez longtemps avant chaque addition de soude. Le rapport $\frac{UO_3}{Na_2O}$ est voisin de 2 mais difficile à définir nettement.

Au début des additions les mêmes phénomènes se présentent comme avec le nitrate. La courbe de *p*H (fig. 9, courbe 2) les marque également (A). La fin de précipitation de l'hydroxyde (B) passe inaperçue sur cette courbe qui commence seulement à croître rapidement pour la formation du tétra-uranate entre *p*H 5,5 et 10,5. A partir de ce moment la courbe de *p*H ne permet plus de mettre en évidence un composé défini, exception faite du di-uranate marqué par une légère inflexion.

Pour voir le terme de la réaction de la soude sur l'acétate d'uranyle, on neutralise conductimétriquement l'excès de soude par l'acide nitrique (fig. 10). Une certaine quantité d'acétate d'uranyle est additionnée de soude en excès par rapport à la composition du mono-uranate. Après 24 heures d'agitation, on ajoute toutes les 20 minutes de l'acide acétique (cm^3 par cm^3). La courbe présente d'abord deux tronçons de résistance croissante qui se coupent à angle obtus (A) pour l'abscisse $\frac{UO_3}{Na_2O} = 1$, puis la courbe présente une cassure très nette (B) mais d'abscisse variable entre 2 et 3,5 pour le rapport $\frac{UO_3}{Na_2O}$, la courbe décroît ensuite brusquement et donne un nouvel accident pour la formation de l'hydroxyde d'uranyle (C). A ce moment la résistance croît à nouveau puis diminue pour la redissolution totale du précipité marquée par l'abscisse $\frac{UO_3}{(CH_3CO)_2O} = 5$ (D).

Une courbe établie en additionnant de l'acide acétique à une solution

telle que la soude soit en excès pour former le di-uranate et en quantité non suffisante pour former le mono-uranate donne une cassure voisine de 1,5. Le mono et le di-uranate sont donc en équilibre ; le mono-uranate nécessite un grand excès de soude pour se former et n'est stable qu'en milieu très alcalin. La courbe représente une neutralisation de soude en excès jusqu'à l'obtention de l'équilibre, puis décroît jusqu'à la formation du di-uranate.

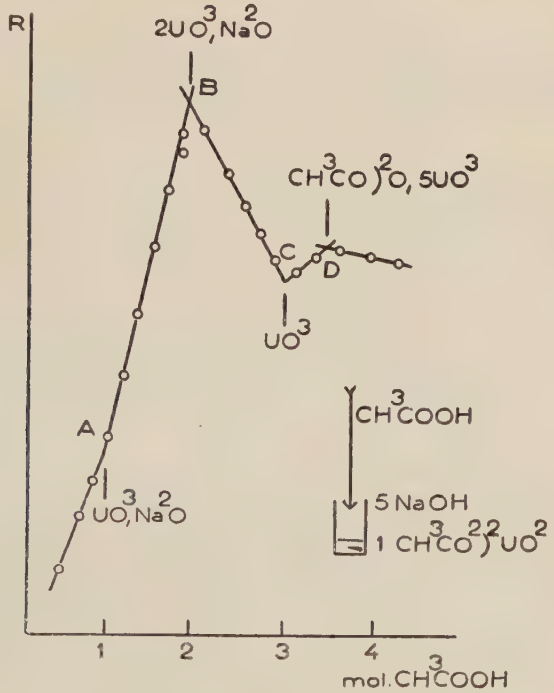


Fig. 10.

Lorsque le di-uranate est formé par dégradation du mono-uranate sans qu'il y ait équilibre entre l'un et l'autre (c'est-à-dire neutralisation du mono-uranate en présence d'un excès de soude), on ne passe pas exactement par la composition du di-uranate. Celui-ci se met en équilibre avec le tétra et une cassure nette est toujours marquée pour un rapport compris entre 2 et 4. Dans le cas où la soude ajoutée est en quantité insuffisante pour atteindre le mono-uranate, nous avons une neutralisation de soude jusqu'à la cassure qui marque l'équilibre entre le mono et le di-uranate puis on passe exactement par la composition de ce dernier.

Dans tous les cas, seul l'hydroxyde d'uranyle est bien défini.

Les analyses chimiques dosant la soude en excès montrent bien qu'il s'agit du mono-uranate, mais son lavage provoque sa transformation en di-uranate.

La courbe inverse a été tracée en ajoutant de l'acétate d'uranyle à de la soude. En opérant rapidement (fig. 11, courbe 1) (addition d'acétate

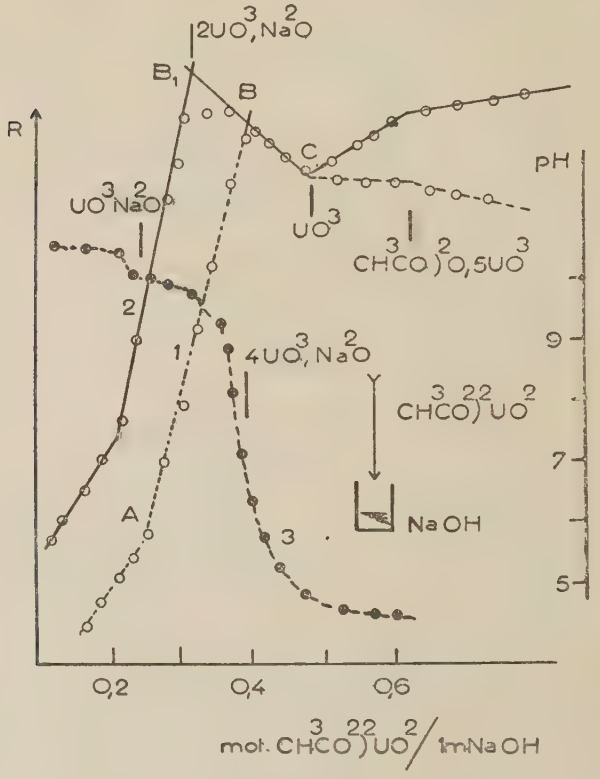


Fig. 11.

d'uranyle, cm³ par cm³ toutes les minutes), la courbe montre une cassure très aiguë (B) pour un rapport $\frac{UO_3}{Na_2O}$ compris entre 2,2 et 3,2. Une autre cassure très nette marque la formation complète de UO_3 par transformation des uranates précédemment formés.

La partie montante de la courbe présente comme dans le cas du nitrate, deux tronçons qui se coupent à angle obtus (A) dont l'abscisse détermine un rapport $\frac{UO_3}{Na_2O}$ toujours inférieur à 1.

Nous avons analysé le précipité formé en début de la réaction en dosant la soude qui n'a pas réagi, par addition de nitrate d'uranyle en quantité inférieure à la formation du mono-uranate.

Le tableau suivant VII rassemble les résultats :

Tableau VII

NaOH N/10 cm³	$(CH_3COO)_2UO_2$ N/10 cm³	NaOH N/10 en excès cm³	NaOH N/10 pour précipiter UO_3 cm³	NaOH N/10 pour former l'uranate cm³	$\frac{\text{Mol. } UO_3}{\text{Mol. } Na_2O}$
25,15	5,61	15,10	5,61	5,40	1,04
25,15	7,85	9,90	7,85	7,30	1,07
25,15	9,18	7,05	9,18	8,90	1,03
25,15	10,20	5,15	10,20	9,75	1,04

Les résultats sont tout à fait analogues à ceux obtenus avec le nitrate d'uranyle. Deux phénomènes se succèdent : précipitation du mono-uranate puis dédoublement par l'eau en di-uranate et soude :

$$4NaOH + (CH_3COO)_2UO_2 \rightarrow UO_3, Na_2O + 2CH_3COONa$$
$$2(UO_3, Na_2O) + H_2O \rightarrow 2UO_3, Na_2O + 2NaOH.$$

Une courbe analogue établie en mesurant la résistance aussitôt après addition d'acétate et après 30 minutes d'agitation (fig. 11, courbe 2), voit la cassure se déplacer très nettement vers $\frac{UO_3}{Na_2O} = 2$, mais cette cassure n'est pas aiguë, elle est arrondie jusqu'à la formation de l'hydroxyde d'uranyle.

Nous n'avons pas observé dans ces deux cas de brisure signalant le tétra-uranate. Mais on peut dire que le tétra-uranate est en équilibre avec le di-uranate comme le montre le décalage de l'abscisse du di-uranate. Lorsque nous attendons entre chaque addition de réactif, on s'aperçoit que le di-uranate ne présente pas sur la courbe une cassure très nette, mais une courbe caractéristique d'un équilibre.

L'abscisse de formation de l'hydroxyde (C) n'est par contre jamais décalée.

Une courbe de *p*H (fig. 11, courbe 3) présente trois points d'inflexion A, B, C pour des rapports $\frac{UO_3}{Na_2O}$ égaux à 1, 2, 4 correspondant respectivement au mono, au di et au tétra-uranate.

En résumé, l'action mutuelle de la soude et de l'acétate d'uranyle indique un composé nettement défini qui est l'hydrate d'uranyle UO_3, H_2O.

L'action de la soude sur l'acétate d'uranyle forme successivement le tétra-uranate, $4UO_3$, Na_2O, le di-uranate $2UO_3$, Na_2O et le mono-uranate UO_3, Na_2O. Seuls les deux premiers sont indiqués sur la courbe.

Dans l'action inverse, le mono-uranate apparaît avant sa formation complète et la courbe manifeste un équilibre entre le di et le tétra-uranate. Seul le di-uranate apparaît après une assez longue agitation du système, puis on aboutit de nouveau à l'hydroxyde d'uranyle.

L'acide acétique produit une évolution des uranates identique à celle qui vient d'être précisée.

CHAPITRE III

URANATES DE POTASSIUM

A. — A PARTIR DE NITRATE D'URANYLE. — Les composés rencontrés correspondent aux uranates de sodium, ils présentent les mêmes modes de formation et sont de couleur analogue.

Au début des additions de potasse au nitrate d'uranyle, la courbe conductimétrique est décroissante et la formation du composé soluble N_2O_5, $5UO_3$ est moins nettement signalée, mais nous n'avons pas de points aberrants comme dans le cas de la soude. A partir de ce moment l'hydroxyde d'uranyle précipite. Une cassure marque la fin de cette précipitation. L'hydroxyde évolue ensuite en penta-uranate $5UO_3$, K_2O par fixation de potasse. Une cassure très nette marque sa formation, puis la courbe décroît très rapidement en montrant une concavité très prononcée sans donner lieu à d'autres cassures apparentes.

La courbe conductimétrique de neutralisation par NO_3H de la potasse en excès ajoutée à du nitrate d'uranyle, montre que le composé final est le diuranate $2UO_3$, K_2O. L'acide nitrique le transforme d'abord en penta-uranate puis en hydroxyde d'uranyle qui se redissout dans un excès de NO_3H pour donner la solution jaune rencontrée au début des additions de potasse au nitrate d'uranyle.

La courbe de pH et les analyses chimiques confirment les résultats énoncés ci-dessus.

Sur la courbe inverse (addition de nitrate d'uranyle à de la potasse) l'angle aigu signale toujours le di-uranate, après cette cassure la courbe est constamment et régulièrement décroissante. La formation du penta-uranate et de l'hydroxyde d'uranyle n'est pas apparente si l'on n'espace pas les additions de réactif en maintenant toujours une forte agitation.

Sur la partie montante de la courbe, on observe la formation de mono-uranate par une brisure déterminant un rapport $\frac{UO_3}{K_2O}$ toujours inférieur à 1.

L'analyse chimique confirme ce composé, démontre sa facile décomposition par l'eau en di-uranate.

Une courbe de *p*H donne trois points d'inflexion déterminant le mono, le di et le penta-uranate, elle est analogue à celle obtenue avec la soude.

En résumé, l'action mutuelle de la potasse et du nitrate d'uranyle donne naissance à trois uranates, dans l'ordre : le penta, le di, le mono-uranate.

Le di-uranate ne se forme que par évolution du mono-uranate en présence d'eau, d'acide nitrique ou de nitrate d'uranyle, ou bien par action de nitrate d'uranyle sur le penta-uranate. Ce dernier s'obtient à partir de l'hydroxyde par fixation de potasse ou par décomposition du di-uranate en présence d'acide nitrique ou de nitrate d'uranyle. Dans ce dernier cas, il se produit un équilibre entre le di et le penta-uranate.

Nous avons signalé la formation du mono-uranate en additionnant du nitrate d'uranyle à un excès de potasse et montré sa facile décomposition par l'eau, l'acide nitrique et le nitrate d'uranyle.

Nous n'avons pas rencontré les uranates $7UO_3$, K_2O et $5UO_3$, $2K_2O$ signalés par Flatt et Hess (19).

B. — A partir d'acétate d'uranyle. — Les uranates de potassium ont même formule que les uranates de sodium correspondants. Les courbes directes diffèrent suivant le temps d'agitation séparant chaque addition de réactif après la formation du tétra-uranate (fig. 12). Deux courbes établies en faisant des additions de potasse de minute en minute (I) ou de 15 minutes en 15 minutes (II) montrent toutes deux une cassure pour le di-uranate. La première voit la résistance décroître moins rapidement après la formation du di-uranate, la deuxième le contraire. En prolongeant les additions de potasse, aucune anomalie ne montre sur la courbe la formation du mono-uranate.

La courbe conductimétrique de neutralisation par l'acide acétique de la potasse en excès confirme la formation du mono, du di, du tétra-uranate qui évolue en hydroxyde d'uranyle par de nouvelles additions d'acide acétique. Puis l'hydroxyde se redissout dans l'acide acétique en donnant la solution jaune rencontrée au début des additions de potasse à l'acétate d'uranyle.

La courbe inverse, tout à fait analogue à celle obtenue avec la soude, marque également l'équilibre existant entre le di et le tétra-uranate de potassium par une cassure d'abscisse variable.

En résumé, l'action de la potasse sur l'acétate d'uranyle donne quatre composés définis qui se forment dans l'ordre : hydroxyde d'uranyle, tétra-uranate, $4UO_3$, K_2O, di-uranate $2UO_3$, K_2O et mono-uranate UO_3, K_2O.

L'acétate d'uranyle ajouté à de la potasse précipite d'abord le mono-uranate (instable à l'eau) et le transforme facilement en di-uranate. Un

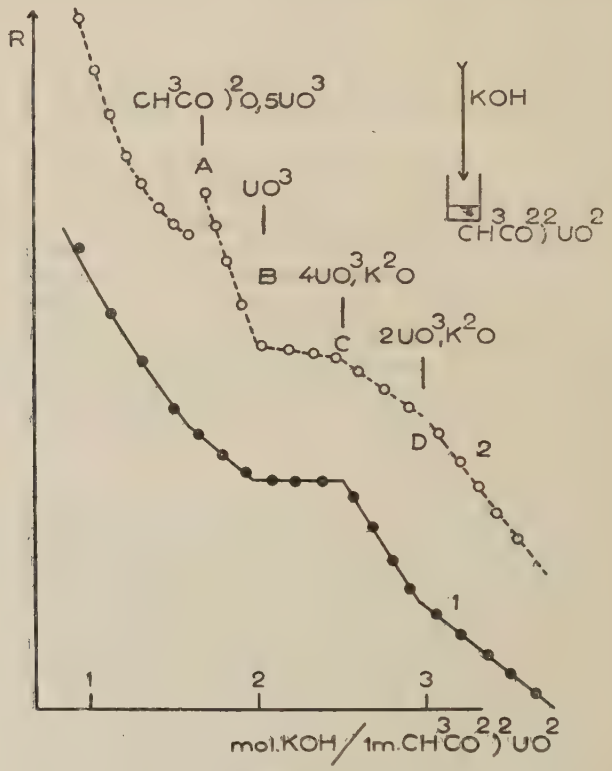


Fig. 12.

équilibre se manifeste entre le di et le tétra avant l'évolution en hydroxyde d'uranyle par l'acétate d'uranyle.

L'acide acétique neutralisant la potasse en excès versée sur de l'acétate d'uranyle manifeste la formation du mono-uranate et produit une évolution des uranates de potassium identique à celle qui vient d'être précisée pour l'acétate d'uranyle.

TROISIÈME PARTIE

SUR LA FORMATION DES SULFURES « ORANGE » ET « ROUGE » D'URANIUM (1)

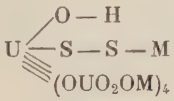
L'acide sulfhydrique ne réagit pas apparemment sur les sels d'uranyle, mais les sulfures alcalins donnent un précipité marron.

Remelé (13) a constaté que le sulfure obtenu par addition de sulfure d'ammonium à un sel d'uranyle se décompose lentement à l'air en hydroxyde d'uranyle.

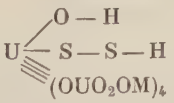
Patera (14) a observé que le sulfure d'uranyle en présence de sulfure d'ammonium et d'air prend en 24 heures une couleur rouge sang. Ces produits appelés les « rouges d'uranium » contiennent en plus du Na, K, NH_4, Ba, les éléments uranium, soufre, oxygène et hydrogène. L'uranium y est hexavalent.

Kohlschütter (15) observant que les acides décomposent les « rouges d'uranium » en libérant la moitié du soufre sous forme d'hydrogène sulfuré et le reste à l'état élémentaire, en conclut qu'il s'agit d'un dérivé du bisulfure d'hydrogène S_2H_2. Il trouve que les constituants principaux sont dans le rapport 5U : 2S : 5M (M cation alcalin), dont 1M remplaçable par l'hydrogène. Il obtient dans ce cas « l'orangé d'uranium ». Il propose les formules suivantes :

rouge d'uranium :



et pour le corps orangé :



Dans une étude sur les orangé et rouge d'uranium, Auger et Longinescu (16) (17) confirment les rapports atomiques établis par Kohlschütter mais, d'après ces auteurs, tout le soufre serait à l'état de sulfure simple et non de polysulfures car les « rouges d'uranium » se dissolvent entièrement dans les acides dilués en donnant un dégagement d'H_2S et une liqueur claire de sel d'uranyle.

Auger et Longinescu proposent les formules suivantes :

Orangés d'uranium . .	$(U_5O_{16}S_2H)M_4H, 4H_2O$
Rouges d'uranium . .	$(U_5O_{16}S_2H)M_5, 4,5H_2O$

(1) Publication relative à la troisième partie : André Chrétien et Gabriel Tridot, *C. R.*, 1949, 229, 367-369.

Nous avons repris cette question en employant le sulfure de sodium et le nitrate d'uranyle.

Le sulfure de sodium est préparé en saturant de gaz sulfhydrique une solution concentrée de soude (200 g. par litre). A la longue il cristallise du sulfure SNa_2, $9H_2O$ qui est essoré, recristallisé dans l'alcool et lavé à l'éther. Il est gardé dans un flacon en verre jaune. Le produit obtenu est très blanc et très pur.

Il est utilisé en solution dans l'eau préalablement bouillie et refroidie sous l'eau en y faisant barboter de l'hydrogène.

Pour établir le titre de la liqueur, l'ion S^{--} est dosé par iodométrie et le sodium par pesée de l'extrait sec en présence d'acide sulfurique.

L'addition de nitrate d'uranyle au sulfure de sodium donne une courbe conductimétrique (en abscisse le $(NO_3)_2UO_2$ en solution pour

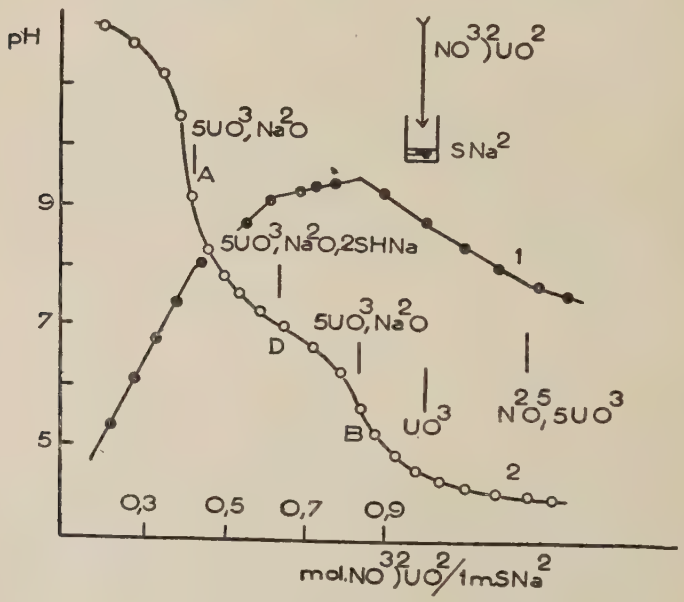


Fig. 13.

1 molécule de SNa_2 présentant quatre cassures nettes pour les valeurs : $\frac{12}{5}$ $\frac{5}{9}$, $\frac{5}{6}$ et $\frac{5}{4}$ du rapport $\frac{(NO_3)_2UO_2}{SNa_2}$ (points A, D, B, C) (fig. 13, courbe 1).

La courbe présente une première partie rectiligne jusqu'en (A) sans que H_2S se dégage, alors qu'un précipité jaune qui décante difficilement

apparaît aussitôt. La solution ne donne pas la couleur caractéristique avec le ferrocyanure, ce qui montre l'absence d'ion UO_2^{++} dans la solution.

A partir de A, il se dégage SH_2, la solution prend une teinte orangée de (A) en (B) pour redevenir jaune en (B), puis de nouvelles additions de nitrate d'uranyle redissolvent le précipité et la solution devient jaune foncé à partir de C.

Une courbe de *p*H établie dans les mêmes conditions (fig. 13, courbe 2) donne trois inflexions nettes pour les rapports signalés par les points A, D, B sur la courbe conductimétrique.

Le dégagement de SH_2 entre A et B provoque dans la solution un changement de résistance non continu pour un même phénomène. A partir de B, nous avons de nouveau des tronçons rectilignes signifiant tout arrêt de dégagement gazeux.

Le temps d'agitation entre deux additions successives de réactif ne modifie pas la courbe.

Le rapport $\frac{(NO_3)_2UO_2}{SNa_2} = \frac{5}{12}$ marque la fin de la première réaction. Tout l'uranium se trouve engagé dans le précipité, par contre le soufre se trouve en solution. Le *p*H de la solution passe de 12 à 9 et ceci d'autant plus rapidement que l'on se rapproche du rapport indiqué ci-dessus. Le nitrate d'uranyle ayant un *p*H acide, permet l'hydrolyse du sulfure de sodium en sulfure acide :

$$(1) \qquad SNa_2 + H_2O \rightarrow SHNa + NaOH.$$

Le point (A) marque la fin de cette hydrolyse. La soude libérée agit sur l'ion UO_2^{++} pour donner le penta-uranate.

$$(2) \qquad 5(NO_3)_2UO_2 + 12NaOH \rightarrow 5UO_3, Na_2O + 10NO_3Na.$$

Cette réaction montre que le penta-uranate se forme directement, ce qui est différent de l'action du nitrate d'uranyle sur la soude, dans laquelle deux intermédiaires se forment successivement : le mono puis le di-uranate.

Au total, la réaction suivante représente les phénomènes dont la fin est marquée par le point (A).

$$(3) \qquad 12SNa_2 + 5(NO_3)_2UO_2 + 6H_2O \rightarrow 12SHNa + 5UO_3, Na_2O + 10NO_3Na.$$

De (A) en (D) l'addition de nouvelles quantités de nitrate d'uranyle provoque un dégagement de SH_2 et simultanément un brunissement de la solution, SHNa s'hydrolyse et corrélativement il se forme le sulfure complexe d'uranyle. Le *p*H de la solution se trouve à 7,25. Nous voyons, d'après les rapports réduits au même dénominateur $\left(\frac{15}{36} \text{ et } \frac{20}{36}\right)$, qu'il faut

ajouter 5 molécules de nitrate d'uranyle pour 36 molécules de SNa_2 au départ, c'est-à-dire qu'il faut multiplier la réaction (3) par 3.

$$(4)\quad \left\{\begin{array}{l} 3(5UO_3,\ Na_2O) + 36SHNa + 5(NO_3)_2UO_2 + 12H_2O \\ \qquad\qquad \rightarrow 4(5UO_3,\ Na_2O,\ 2SHNa) + 16SHNa + 12SH_2 + 10NO_3Na. \end{array}\right.$$

Le nitrate d'uranyle ajouté a agi sur le bisulfure formé dans la réaction précédente (3). Le tiers de l'ion S^{--} contenu dans SHNa passe à l'état de gaz sulfhydrique. La soude provenant de l'hydrolyse sert à transformer le nitrate d'uranyle ajouté en penta-uranate d'après la réaction (2), cependant que 2 molécules de SHNa s'unissent à 1 molécule de penta-uranate pour former le sulfure ($5UO_3$, Na_2O, 2SHNa). Les constituants principaux : U, S, Na sont dans le rapport 5/2/4, ce sont ceux signalés par Kohlschütter et Auger et Longinescu. Le corps obtenu est rouge orangé, il n'est pas cristallisé et décante difficilement.

Pour aboutir au prochain accident (B) de la courbe, il faut ajouter 10 molécules de nitrate d'uranyle (toujours pour 36 molécules de SNa_2 en début de réaction) qui dégrade le sulfure en redonnant le corps jaune rencontré en (A).

Les 10 molécules de nitrate d'uranyle demandent 24 molécules de soude pour former 2 molécules de penta-uranate (réaction 2). Cette soude provient : 16 molécules de bisulfure restant et 8 du sulfure complexe. Il ne reste plus de sulfure en solution entrant en réaction, ce qui reste est du gaz SH_2 à l'état dissous.

Nous avons la réaction :

$$(5)\quad \left\{\begin{array}{l} 4(5UO_3,\ Na_2O,\ 2SHNa) + 16SHNa + 10(NO_3)_2UO_2 \\ \qquad\qquad \rightarrow 6(5UO_3,\ Na_2O) + 24SH_2 + 20NO_3Na. \end{array}\right.$$

En continuant d'ajouter du nitrate d'uranyle tout se passe comme dans la courbe inverse de l'action du nitrate d'uranyle sur la soude après la formation du penta-uranate. Le point de redissolution (C) est très bien marqué : il correspondrait au sel basique N_2O_5, $5UO_3$, rencontré sur la courbe directe (action de la soude sur le nitrate d'uranyle).

Au lieu de suivre la composition des solides formés, nous avons analysé la solution. Les réactions (3), (4), (5) donnent à chaque instant les quantités de nitrate d'uranyle ajouté pour une même quantité de sulfure de sodium initiale. Au deuxième membre de ces réactions nous voyons que SHNa et SH_2 varient et que tout l'ion NO^{3-}, ajouté comme sel d'uranyle, passe quantitativement à l'état de NO_3Na.

Nous avons suivi la répartition de l'ion S^{--}, de l'hydrogène acide et l'ion Na^+ du sulfure en dosant le S^{--} par iodométrie et en faisant un dosage alcalimétrique de la solution.

On réalise des mélanges en versant des quantités connues de nitrate d'uranyle dans une quantité fixée de SNa_2 en solution de telle façon

que le rapport $\frac{(NO_3)_2UO_2}{SNa_2}$ soit inférieur à $\frac{15}{36}$. On agite et on filtre sur creuset Norton. Le filtrat est recueilli dans un excès d'iode et d'acide chlorhydrique titrés. L'iode qui n'a pas réagi est titré par l'hyposulfite de soude et l'acide chlorhydrique en excès par la soude.

Le filtrat est composé d'un mélange de sulfure de sodium et de bisulfure. Les réactions suivantes ont lieu :

$$\begin{cases} SNa_2 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + SH_2 \\ SH_2 + I_2 \rightarrow S + 2IH \end{cases}$$

$$\begin{cases} SHNa + HCl \rightarrow NaCl + SH_2 \\ SH_2 + I_2 \rightarrow S + 2IH \end{cases}$$

Une molécule de SHNa consomme 2 atomes d'iode et donne une augmentation d'acidité équivalente à 1IH.

Une molécule de SNa_2 consomme 2 atomes d'iode et 2 molécules de ClH en donnant 2IH sans changement d'acidité.

Soient N cm³ d'iode N/10, N′ cm³ de ClH N/10, n cm³ de $S_2O_3Na_2$ N/10 et n' cm³ de NaOH N/10 et si nous appelons :

x le nombre de molécules de SHNa,

y le nombre de molécules de SNa_2,

nous avons :

$$\begin{cases} x = n' - N' \\ y = \dfrac{N + 2N' - (n + 2n')}{20\,000} \end{cases}$$

(Pour la clarté des résultats, toutes les analyses sont ramenées à 36 molécules de sulfure de sodium, au départ).

Les résultats correspondent au tableau VIII.

Tableau VIII

$\frac{\text{Mol. } (NO_3)_2UO_2}{SNa_2}$	Mol. SHNa	Mol. SNa_2	Total des mol. S-- en solution
$\frac{3}{36}$	7	28,8	35,8
$\frac{7}{36}$	15,97	18,80	34,77
$\frac{11}{36}$	25,75	9,81	35,56
$\frac{13}{36}$	30,52	5,24	35,76

La totalité de l'ion S^{--} reste donc en solution, le sulfure neutre est transformé d'une manière complète en bisulfure SHNa et cela de (O) en (A) proportionnellement à l'addition d'ion UO_2^{++}.

De (A) en (D), la solution change de teinte, il se forme SH_2 dont une partie se dégage et l'autre reste en solution à l'état dissous. On analyse la solution qui contient maintenant SHNa et SH_2 dissous. On réalise les mélanges en faisant tomber lentement $(NO_3)_2UO_2$ dans SNa_2 de façon que le rapport $\frac{(NO_3)_2UO_2}{SNa_2}$ soit compris entre $\frac{15}{36}$ et $\frac{20}{36}$. Le filtrat es recueilli comme précédemment. SH_2 et SHNa sont différenciés par HCl :

$$\left\{\begin{array}{r} SH_2 + I_2 \rightarrow S + 2IH \\ SHNa + HCl \rightarrow SH_2 + ClNa \\ SH_2 + I_2 \rightarrow S + 2IH \end{array}\right.$$

en appelant N, N', n et n' les volumes d'I_2, d'HCl, de $S_2O_3Na_2$ et NaOH en centimètres cubes de solution titrée N/10 :

$$y \text{ moles de SHNa} = \frac{N + N' - (n - n')}{10\,000}.$$

On ne tient pas compte de SH_2.

On a le tableau IX.

Tableau IX

$\frac{(NO_3)_2UO_2}{SNa_2}$	Mol. SHNa	Mol. S^{--} rentrant dans le sulfure
$\frac{16}{36}$	31,2	2,17
$\frac{17}{36}$	27,2	2,80
$\frac{18}{36}$	24	5,50

De D en B, nous opérons de la même façon, mais en réalisant des mélanges $\frac{(NO_3)_2UO_2}{SNa_2}$ compris entre $\frac{20}{36}$ et $\frac{30}{36}$.

Le tableau X rassemble les résultats :

Tableau X

$\frac{\text{Mol. } (NO_3)_2UO_2}{\text{Mol. } SNa_2}$	Mol. SHNa	Mol. S−− rentrant dans le sulfure
$\frac{22}{36}$	12,90	7,1
$\frac{24}{36}$	10,2	5,2
$\frac{26}{36}$	7,1	3,90
$\frac{28}{36}$	2,8	1,8

En B il ne reste plus de SHNa en solution mais seulement du gaz SH_2 dissous qui est éliminé par ébullition.

Le précipité est du penta-uranate pur : 6 molécules pour les 36 molécules de SNa_2 au départ :

$$30(NO_3)_2UO_2 + 72NaOH \rightarrow 6(5UO_3, Na_2O) + 60NO_3Na.$$

Comme il est pratiquement impossible de doser à la fois SH_2 qui se dégage et celui restant dissous dans la solution, nous avons dosé S−− rentrant dans le précipité de A en B. Pour cela le précipité, recueilli par filtration dans les expériences précédentes, est attaqué par HCl et le gaz SH_2 recueilli dans une solution d'iode est dosé. Les résultats sont indiqués dans les tableaux II et III, dernière colonne.

Si nous portons sur un graphique (fig. 14) en ordonnées les molécules de S−− et en abscisses les molécules de nitrate d'uranyle pour 36 molécules de sulfure de sodium au départ, nous obtenons les courbes représentatives des variations de SNa_2, SHNa dans la solution et également la quantité d'ions S−− qui rentre dans le précipité.

La courbe de SHNa (2) montre deux cassures A et D. En B il ne reste plus de SHNa en solution. Le SNa_2 (1) est régulièrement décroissant du début de la réaction jusqu'en A. D'après la courbe le précipité contient le maximum d'ion S−− au point D.

Si, à la courbe représentant SHNa en solution (2), on ajoute la courbe figurative des ions S−− dans le précipité (3) et que l'on retranche le total de 36 (nombre de molécules S−− en solution au début de la réaction) on obtient une droite (4) montrant que le dégagement de SH_2 commence en A et finit en B.

Au point D nous avons 8S−− dans le précipité pour 20U ou $\frac{2S}{5U}$,

rapport signalé par Auger et Longinescu (16). C'est à ce moment que le précipité de sulfure est formé complètement, il se trouve en présence de bisulfure de sodium.

Pour vérifier quantitativement la composition de ce sulfure, nous avons réalisé un mélange de sulfure de sodium et de nitrate d'uranyle ayant la composition correspondant au point D. Le produit est essoré, lavé jusqu'à disparition de l'ion S^{--} dans les eaux de lavage puis analysé de façon à doser les éléments S, U, Na sur un même échantillon.

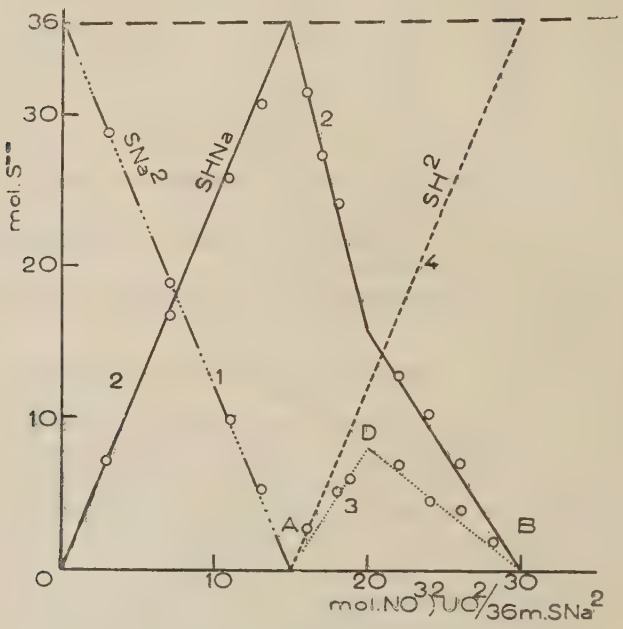


Fig. 14.

Le soufre est dosé de la façon suivante : une partie du précipité est traitée par HCl dilué, le gaz libéré est recueilli, quantitativement dans une solution titrée d'iode contenue dans deux barboteurs en série. L'appareil est celui indiqué par K. Nielsen (18). Le sulfure est mis dans un ballon de 250 cm^3 fermé par un bouchon livrant passage à une tubulure descendante permettant l'accès d'un courant d'air, un tube à brome pour l'arrivée d'HCl et un réfrigérant ascendant. L'air qui traverse l'appareil pendant toute la durée de l'opération passe au préalable dans une solution d'acétate de plomb. Une légère aspiration est entretenue par une trompe à eau. On ajoute HCl goutte à goutte, un fort dégagement de SH_2 se fait aussitôt en même temps que le précipité

se dissout. Lorsque le précipité est entièrement dissous, on ajoute 5 cm³ de HCl dilué et on porte à douce ébullition pendant 15 minutes. L'excès d'iode est titré par l'hyposulfite.

Pour doser l'U, la solution contenue dans le ballon est versée dans un bécher de 400 cm³ et l'ion UO_2^{++} précipité par l'ammoniaque à l'ébullition, on filtre sur creuset Norton en recueillant le filtrat, on lave très soigneusement par décantation avec de l'eau légèrement ammoniacale. Le creuset est calciné, tout l'uranium est pesé à l'état d'oxyde U_3O_8.

Le filtrat est évaporé presque à sec puis transvasé dans un creuset en silice, évaporé à sec en présence d'acide sulfurique. Le creuset est ensuite calciné au bec Bunsen. Tout le sodium du sulfure se trouve à à l'état de SO_4Na_2 qui est pesé.

Voici les résultats obtenus :

Tableau XI

Poids U_3O_8 en mg.	Poids UO_3 en mg.	Poids SH_2 en mg.	Poids S en mg.	Poids SO_4Na_2 en mg.	Poids Na en mg.	Rapport U/S/Na
1 376	1 166	54,4	51,2	215,8	69,9	4,9/2/3.8
673	571	34	32	135,8	44	4,8/2/3,8

La solution obtenue après addition de ClH est limpide et jaune et ne contient pas de soufre en suspension, donc le soufre existe uniquement l'état de *sulfure simple* et non de polysulfure.

Le sulfure d'uranium se forme par fixation de 2 molécules de SHNa sur 1 molécule de penta-uranate $5UO_3$, Na_2O. Il apparaît comme un composé double de formule $5UO_3$, Na_2O, 2SHNa, soluble dans l'acide nitrique, l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique, il est stable à l'eau, mais le gaz carbonique le dissout en formant des uranylcarbonates.

Par vieillissement de la solution dans l'eau, nous n'avons pas observé la formation de « rouge d'uranium ».

Si nous additionnons du sulfure de sodium à du nitrate d'uranyle, les courbes de conductimétrie et de pH sont analogues à celles obtenues avec la soude jusqu'à la formation du penta-uranate. Du gaz sulfhydrique se dégage provenant de l'hydrolyse du sulfure de sodium. Tout se passe comme pour l'addition de soude (fig. 15).

A partir du penta-uranate, la solution devient orangée indiquant la formation du sulfure. La fin de formation de ce sulfure est nettement

marquée sur la courbe de *p*H. Puis de nouvelles additions de sulfure de sodium ne modifient pas la courbe.

Après 1 à 2 heures d'agitation, la couleur du produit passe au rouge, le milieu est très alcalin (*p*H 11).

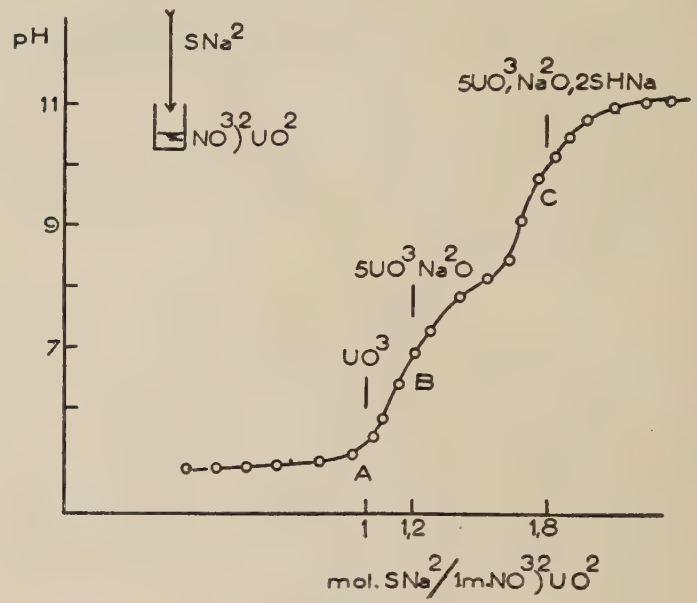


Fig. 15.

Le produit filtré et lavé est analysé de la même manière que « l'orangé d'uranium ».

Voici les résultats de l'analyse :

Tableau XII

Poids U_3O_8 en mg.	Poids UO_3 en mg.	Poids SH_2 en mg.	Poids S en mg.	Poids SO_4Na_2 en mg.	Poids Na en mg.	Rapport U/S Na
820,2	805	47,6	44,8	404,1	78,1	4,86/2/4,85
1 312,5	1 288	74,7	70,4	636,4	123	4,94/2/4,88

Les rapports entre le soufre et l'uranium sont inchangés mais on trouve 5Na au lieu de 4 pour 2S et 5U.

Nous avons mis du précipité « rouge d'uranium » à agiter en présence d'une solution de SH_2, le précipité devient orangé sans tarder. Après filtration, du SHNa reste en solution.

Le « rouge d'uranium » fixe faiblement un atome de sodium, car celui-ci est enlevé par SH_2 qui est un acide très faible. Si à de « l'orangé d'uranium » on ajoute de la soude, il prend très vite la teinte rouge et ceci plus rapidement qu'avec le sulfure de sodium. On peut dire que « l'orangé » se comporte comme un acide faible ayant un hydrogène acide.

Nous pensons que le « rouge d'uranium » a pour formule :

$$5UO_3,\ Na_2O,\ SHNa,\ SNa_2.$$

Une molécule de bisulfure est remplacée par une molécule de sulfure neutre.

En résumé, le sulfure de sodium n'agit pas directement sur l'ion UO_2^{++} pour former un sulfure d'uranyle. Il y a d'abord hydrolyse du sulfure de sodium en bisulfure, et la soude résultante transforme l'ion UO_2^{++} en penta-uranate. C'est seulement sur ce dernier composé qu'agit le bisulfure pour donner l'« orangé d'uranium » $5UO_3$, Na_2O, $2SHNa$.

Il est stable en présence de bisulfure de sodium et l'eau n'agit pas sur lui.

Les acides le décomposent en donnant les sels d'uranyle et de sodium correspondants avec dégagement de SH_2.

Le sulfure de sodium ou la soude transforment « l'orangé » en « rouge d'uranium », le premier lentement, la soude rapidement. Le « rouge d'uranium » se retransforme en « orangé » par action du gaz sulfhydrique. Le gaz carbonique et les carbonates alcalins dissolvent les précipités de « rouge » et « d'orangé d'uranium ».

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

L'essentiel de ce travail est relatif aux uranates alcalins précipités, à partir de nitrate ou d'acétate d'uranyle, par l'ammoniaque, la soude ou la potasse.

Cette étude dévoile la filiation des phénomènes et précise les conditions de stabilité et d'évolution des précipités identifiés. Elle est guidée par les courbes conductimétriques et par les courbes de pH obtenues toujours dans les deux conditions opposées possibles :

a) addition de base au sel (courbe directe) ;

b) addition de sel à la base (courbe inverse) mais elle repose toujours sur un contrôle analytique sévère des conclusions envisagées.

Ce contrôle fait intervenir un mode opératoire logique, toujours accordé aux différents cas rencontrés, par le choix des réactifs et celui des précipités à transformer.

La connaissance des phénomènes liés à la formation des uranates et à leurs transformations a été appliquée à élucider la nature et les conditions d'obtention des sulfures d'U^{6+}, restés jusqu'alors très mal connus.

I. — Uranates

La précipitation de l'ion UO_2^{++} par les alcalis (ammoniaque, soude ou potasse) manifeste plusieurs points communs.

1° Il n'y a jamais précipitation immédiate d'hydroxyde, par addition de base au sel, mais formation de sels basiques solubles avec forte coloration jaune de la solution. La précipitation ne commence qu'après addition de 1,5 molécule d'ammoniaque ou 1,6 molécule de soude ou de potasse. Le précipité qui se forme d'abord est de l'hydrate d'uranyle UO_3, xH_2O.

2° On rencontre le di-uranate ($2UO_3, Am_2O$, $2UO_3, Na_2O$; $2UO_3, K_2O$), aussi bien par addition de la base au sel que du sel à la base. C'est l'uranate stable à l'eau et le mieux connu.

3° Avec l'acétate d'uranyle, le produit final obtenu par l'action d'une base est le mono-uranate, tandis qu'avec le nitrate, c'est le di-uranate.

4° Le mono-uranate (UO_3, Am_2O ; UO_3, Na_2O ; UO_3, K_2O) se forme dans tous les cas au début des additions de sel à la base, mais incomplètement. Les sels d'uranyle et l'eau le détruisent quantitativement en di-uranate.

Avec l'ammoniaque, le di-uranate se forme directement à partir de l'hydroxyde.

Dans les deux cas (nitrate et acétate), nous avons la suite des phénomènes :

$$\left\{\begin{array}{l}(NO_3)_2UO_2 \rightarrow \text{sel basique} \rightarrow UO_3 \rightarrow 2UO_3, Am_2O \\ NH_4OH \rightarrow UO_3, Am_2O \rightarrow 2UO_3, Am_2O \rightarrow UO_3 \rightarrow \text{sel basique.}\end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{l}(CH_3COO)_2UO_2 \rightarrow \text{sel basique} \rightarrow UO_3 \rightarrow 2UO_3, Am_2O \rightarrow UO_3, Am_2O \\ NH_4OH \rightarrow UO_3, Am_2O \rightarrow 2UO_3, Am_2O \rightarrow UO_3 \rightarrow \text{sel basique.}\end{array}\right.$$

Avec la soude ou la potasse, dans le cas du nitrate d'uranyle, il se forme intermédiairement le penta-uranate de sodium ou de potassium ($5UO_3, Na_2O$ ou $5UO_3, K_2O$) qui se transforme ensuite en di-uranate. L'acétate d'uranyle donne le tétra-uranate ($4UO_3, Na_2O$ ou $4UO_3, K_2O$) par évolution de l'hydroxyde en présence de soude ou de potasse. Il se transforme par la suite des additions de base en di-uranate.

Dans la courbe inverse (addition de sel à de la soude ou de la

potasse), le mono-uranate est toujours marqué avant sa formation complète, il évolue très rapidement en di-uranate, pour de nouvelles additions de sel. Avec le nitrate d'uranyle, le di et le penta-uranate sont définis sur la courbe, mais avec l'acétate d'uranyle le tétra-uranate est toujours en équilibre avec le di-uranate; c'est ce point d'équilibre qui se manifeste, mais ne correspond pas à l'abscisse de l'un ou de l'autre. Un excès de sel d'uranyle transforme ces uranates en hydroxyde d'uranyle qui se redissout en donnant la liqueur jaune rencontrée au début des additions de sel à la base.

Dans les deux cas, nitrate et acétate, nous avons la suite des phénomènes.

$$\left\{\begin{array}{l}(NO_3)_2UO_2 \rightarrow N_2O_5,\ 5UO_3 \rightarrow UO_3 \nearrow 5UO_3,\ Na_2O \rightarrow 2UO_3,\ Na_2O \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \searrow 5UO_3,\ K_2O \rightarrow 2UO_3,\ K_2O \\ NaOH \rightarrow UO_3,\ Na_2O \rightarrow 2UO_3,\ Na_2O \rightarrow 5UO_3,\ Na_2O \searrow \\ \qquad KOH \rightarrow UO_3,\ K_2O \rightarrow 2UO_3,\ K_2O \rightarrow 5UO_3,\ K_2O \nearrow \end{array}\right. \quad UO_3 \rightarrow N_2O_5,\ 5UO_3$$

$$(CH_3CO_2)_2UO_2 \rightarrow (CH_3CO)_2O,\ 5UO_3$$

$$\rightarrow UO_3 \nearrow 4UO_3,\ Na_2O \rightarrow 2UO_3,\ Na_2O \rightarrow UO_3,\ Na_2O$$

$$\searrow 4UO_3,\ K_2O \rightarrow 2UO_3,\ K_2O \rightarrow UO_3,\ K_2O$$

$$\left\{\begin{array}{l} NaOH \rightarrow UO_3,\ Na_2O \rightarrow 2UO_3,\ Na_2O \rightarrow 4UO_3,\ Na_2O \searrow \\ \qquad KOH \rightarrow UO_3,\ K_2O \rightarrow 2UO_3,\ K_2O \rightarrow 4UO_3,\ K_2O \nearrow \end{array}\right. \quad UO_3 \rightarrow (CH_3CO)_2O,\ 5UO_3$$

II. — Sulfures d'U^{6+}

Le nitrate d'uranyle ajouté au sulfure neutre de sodium SNa_2, le transforme quantitativement en bisulfure SHNa, la soude provenant de l'hydrolyse forme tout d'abord le penta-uranate de sodium.

$$12SNa_2 + 5(NO_3)_2UO_2 + 6H_2O \rightarrow 12SHNa + 5UO_3,\ Na_2O + 10NO_3Na.$$

A partir de ce moment, de nouvelles additions de nitrate d'uranyle transforment le penta-uranate en sulfure d'uranyle complexe en même temps que du gaz sulfhydrique se dégage. Il est orangé, d'où le nom « d'orangé d'uranium » :

$$3(5UO_3,\ Na_2O) + 36SHNa + 5(NO_3)_2,\ UO_2 + 12H_2O$$
$$\rightarrow 4(5UO_3,\ Na_2O,\ 2SHNa) + 16SHNa + 12SH_2 + 10NO_3Na.$$

Puis le nitrate d'uranyle détruit ce sulfure d'uranyle en redonnant du penta-uranate :

$$4(5UO_3, Na_2O, 2SHNa) + 16SHNa + 10(NO_3)_2UO_2 \rightarrow 6(5UO_3, Na_2O) + 24SH_2 + 20NO_3Na.$$

A partir de ce moment, le nitrate d'uranyle provoque des phénomènes analogues à ceux rencontrés par addition de nitrate d'uranyle à de la soude après la formation du penta-uranate.

Nous avons étudié par analyse chimique la composition de la solution en suivant par iodométrie et alcalimétrie l'évolution des ions S^{--} et SH^{-}.

L'analyse du précipité de sulfure a montré que tout le soufre se trouve à l'état de sulfure simple et que les éléments principaux U, S et Na figurent dans le rapport 5/2/4. Nous attribuons à cet « orangé d'uranium » la formule ($5UO_3$, Na_2O, 2SHNa).

En ajoutant du sulfure de sodium à du nitrate d'uranyle, les phénomènes sont analogues à ceux rencontrés par addition de soude au nitrate d'uranyle jusqu'à la formation du penta-uranate. A partir de ce moment, le sulfure se forme, il est de même nature et de même composition que celui signalé ci-dessus. Par vieillissement il se transforme en un composé rouge, appelé par Remelé « rouge d'uranium ». L'analyse de ce corps montre que les éléments U, S et Na se trouvent dans le rapport 5/2/5.

L'« orangé d'uranium » donne très rapidement le « rouge d'uranium » par action de la soude ; une solution de SH_2 retransforme ce rouge en orangé avec formation de bisulfure SHNa.

L'« orangé d'uranium » contient un H facilement remplaçable par un Na, c'est pour cela que nous attribuons la formule :

$$5UO_3, Na_2O, SHNa, SNa_2$$

au composé dénommé « rouge d'uranium ».

En résumé, nous n'obtenons pas par ce mode opératoire le sulfure d'uranyle SUO_2, mais le composé orangé $5UO_3$, Na_2O, 2SHNa qui se forme seulement à partir du penta-uranate de sodium.

Ce sulfure orangé évolue rapidement (en présence de soude) ou lentement (en présence de SHNa) en un composé rouge contenant un Na de plus par molécule.

(*Travail effectué au Laboratoire de Chimie S. P. C. N. de la Faculté des Sciences de Paris. Prof.* André Chrétien).

BIBLIOGRAPHIE

1. Ditte. — *C. R.*, 1882, **95**, 988.
2. Stolba. — *Z. Anal. Chem.*, 1864, **3**, 74.
3. Zehenter. — *Monatsch*, 1900, **21**, 235.
4. Hess. — *Thèse Strasbourg*, 1935.
5. Guiter. — *Bull. Soc. Chim.*, mai-juin 1946, 403.
6. Guiter. — *Bull. Soc. Chim.*, mars-avril 1947, 275.
7. Kraft. — *Thèse Strasbourg*, 1938.
8. Quintin. — *C. R.*, 1948, **226**, 494.
9. Byé. — *C. R.*, 1947, **224**, 1284.
10. Montignie. — *Bull. Soc. Chim.*, 1934 [5], **1**, 410.
11. Britton. — *J. Chem. Soc. London*, 1925, **127**, 2110.
12. Jolibois-Bossuet. — *C. R.*, 1922, **174**, 1625.
13. Remelé. — *C. R.*, 1864, **58**, 716.
14. Patera. — *J. Prakt. Chem.*, 1850, **51**, 122.
15. Kohlschutter. — *Ann.*, 1901, **314**, 341.
16. Auger et Longinescu. — *C. R.*, 1926, **182**, 970.
17. Auger. — *Bull. Soc. Chim.*, 1919, **25**, 351.
18. K. Nielsen. — *Thèse Paris*, 1946.
19. Flatt et Hess. — *Bull. Soc. Chim.*, 1934, 1460.

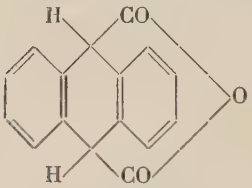
CÉTO-ACIDES
ET DICÉTONES MÉSODIHYDROANTHRACÉNIQUES

Par Jean RIGAUDY

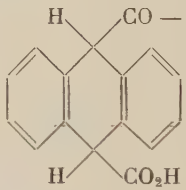
INTRODUCTION

La condensation des anhydrides d'acides bibasiques sur les dérivés aromatiques selon Friedel et Crafts donne en principe des acides cétoniques qu'on peut ensuite cycliser par différentes méthodes.

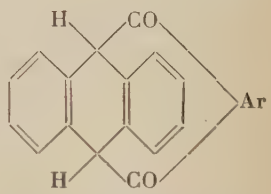
Je me proposai, à l'origine de ce travail, d'appliquer cette double condensation à l'anhydride transannulaire des acides mésodihydroanthracènedicarboxyliques (I), décrit par J. Mathieu (1), en vue d'aboutir, par l'intermédiaire des céto-acides (II), aux dicétones (III), composés endocycliques de l'anthracène d'un genre nouveau. Mais, j'ai bientôt reconnu que les carboxyles des acides dihydroanthracéniques étaient très fragiles sous les formes de chlorures ou d'anhydride. Il en résultait pour les condensations du type Friedel-Crafts des difficultés exceptionnelles qui m'ont amené à délaisser la cyclisation par double condensation sur un réactif aromatique, objet primitif du travail, pour l'étude des condensations simples, uniques ou successives. Les données ainsi acquises seront d'ailleurs nécessaires à qui s'attaquera au problème de la cyclisation des acides dihydroanthracènedicarboxyliques.



(I)



(II)



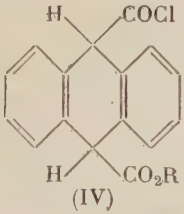
(III)

Le chlorure d'aluminium exerce sur les chlorures et anhydride d'acides dihydroanthracènecarboxyliques une action dislocante qui se traduit par un vif dégagement d'oxyde de carbone dès la mise en contact des réactifs. Il y avait lieu de se demander, dans ces conditions, si la réaction de Friedel et Crafts était utilisable dans cette série pour préparer des corps à fonction cétonique.

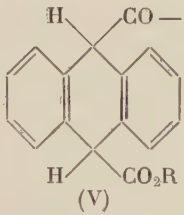
A l'épreuve, j'ai eu l'agréable surprise de constater que lorsqu'on introduisait dans le milieu un composé aromatique, suffisamment réactif, il pouvait se produire une véritable inhibition de la destruction; la condensation suivait alors son cours normal. Il y a dans cette observation plus qu'une heureuse circonstance; l'inhibition est,

sans aucun doute, en étroite relation avec le mécanisme de la réaction de Friedel et Crafts, et je me propose, dans un travail ultérieur, de rassembler les observations similaires, éparses dans la littérature, pour en dégager toutes les conséquences théoriques.

Dans le cas de l'anhydride (I), la décomposition n'est jamais complètement stoppée et cela enlève tout intérêt à la condensation comme moyen de synthèse directe des céto-acides (II). Mais avec les chlorures esters (IV), plus réactifs, l'inhibition de la destruction est à peu près totale, excepté dans le cas du benzène. Elle permet par suite l'obtention des céto-esters (V) avec des rendements en général excellents :



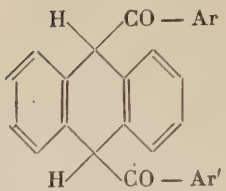
(IV)



(V)

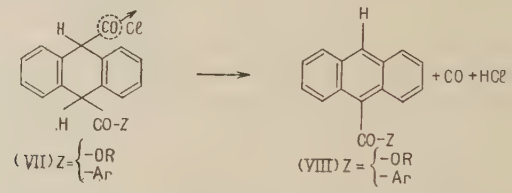
Le benzène se distingue de ses dérivés de substitution par son inaptitude à donner la réaction normale et je n'ai pu atteindre les corps cherchés qu'en renonçant à la réaction de Friedel-Crafts pour recourir à une méthode de condensation injustement délaissée, la méthode aux organozinciques aromatiques de Blaise. Le chlorure de phénylzinc se condense facilement sur les chlorures esters (IV) en donnant les phénylcéto-esters (V, Ar = C_6H_5) et, en outre, j'ai réalisé d'une manière identique le passage direct de l'anhydride (I) au céto-acide correspondant avec un rendement déjà très satisfaisant. Pour préparer les céto-acides libres, cette méthode directe semble plus avantageuse que le passage par les esters (V), qui nécessite quatre opérations successives à partir de l'anhydride.

Les acides cétoniques obtenus, directement ou par hydrolyse de leurs esters, peuvent, sous forme de chlorures d'acides, être soumis à une seconde condensation de Friedel et Crafts, mais la fonction chlorocarbonylique est devenue plus fragile encore qu'avec les chlorures esters et il faut l'influence favorisante du méthoxyle de l'anisole pour rétablir la condensation dans son cours normal. Par contre, là également les organozinciques ont montré leur supériorité, à la condition de prendre des précautions contre l'autoxydation. Les deux méthodes m'ont permis de préparer plusieurs dicétones mésodihydroanthracéniques (VI). Elles rendent ainsi abordable une série dont on ne connaissait jusqu'ici qu'un seul représentant : le mésodibenzoyldihydroanthracène que Cook (2) avait obtenu par une autre voie, l'hydrogénation du dibenzoylanthracène. On remarquera que le nouveau procédé, par condensations successives, a rendu possible la synthèse de dicétones non symétriques.

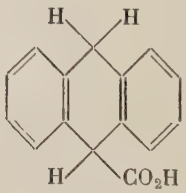


(VI)

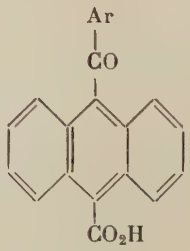
La fragilité au chlorure d'aluminium des dérivés des acides dihydroanthracènecarboxyliques, qui m'avait constamment gêné au cours de ce travail, paraissait digne d'attention. Je lui ai, par suite, consacré une étude spéciale, après quoi j'ai pu m'en servir pour arriver à des corps anthracéniques, généralement difficiles à obtenir. En effet, lorsqu'on opère en l'absence d'un réactif condensable ou encore mieux par simple chauffage, les dérivés étudiés perdent de l'oxyde de carbone en quantité moléculaire et le reste de la molécule se réarrange en dérivés anthracéniques qu'on recueille à l'état pur. Le résultat de la réaction revient à ce que l'on pourrait appeler une « déformylation » des composés dihydroanthracéniques de départ, c'est-à-dire à la perte des éléments de l'acide formique. J'ai obtenu de cette façon l'acide anthracènemésocarboxylique, son ester méthylique et des mésoanthranylcétones (voir, à titre d'exemple, le schéma VII à VIII).



En présence d'un dérivé aromatique insuffisamment réactif pour se condenser, les décompositions changent de caractère et prennent alors un tour assez inattendu : on observe bien une émission de CO comme précédemment, mais il se produit en plus une hydrogénation. C'est ainsi que l'anhydride conduit à l'acide dihydroanthracènemonocarboxylique (IX).



(IX)



(X)

Une autre cause d'instabilité des dérivés des acides dihydroanthracènecarboxyliques résulte d'une certaine labilité des hydrogènes fixés en méso, qui peuvent se trouver enlevés par un réactif aussi peu oxydant que le chlorure de thionyle. Cette facile aromatisation du mésonoyau, dont il fallait se garder quand on tenait à rester dans la série dihydro, m'a permis, en contre-partie, de préparer les céto-acides anthracéniques (X), inconnus jusqu'à présent.

Enfin, au cours de l'hydrolyse des céto-esters (V), je me suis heurté à un dernier obstacle imprévisible : la sensibilité aux alcalis des fonctions mésocarbonylées. Les groupements cétoniques sont, en effet, très fragiles pour deux raisons. Tout d'abord, les solutions alcalines de céto-esters ou de céto-acides s'altèrent rapidement à l'air en donnant de l'anthraquinone. Cette transformation est remarquable par sa netteté ; elle est à rapprocher des autoxydations que j'ai récemment rencontrées chez des cétones énolisables appartenant à d'autres séries (3).

La seconde cause de fragilité aux alcalis provient de l'extrême facilité du dédoublement acide qui se produit, en l'absence d'air, parfois complètement dès la température ordinaire.

Ces deux scissions m'ont contraint à adopter un mode de saponification exceptionnel, mais je n'ai pas manqué de les utiliser pour régler, par la méthode de dégradation, plusieurs problèmes de constitution.

Je me suis en outre préoccupé de rechercher, si, en dehors des deux réactions décrites ci-dessus, l'action énolisante des alcalis n'était pas susceptible d'aboutir à des isomérisations. En effet, il paraissait logique d'attribuer à tous mes produits, qui provenaient de l'anhydride (I), la configuration cis ; le réarrangement des formes énoliques pouvait alors conduire à la configuration trans, si celle-ci était la plus stable. Une isomérisation a bien été constatée avec le *p*.tolylcéto-acide (II, Ar $= C_6H_4 - CH_3$) et avec une dicétone mixte, dérivée de cet acide, mais les premiers résultats de l'étude entreprise à ce sujet contredisent plutôt l'hypothèse d'une isomérie cis-trans. De nouvelles recherches seront nécessaires pour résoudre entièrement cette question.

En bref, des difficultés expérimentales de plusieurs sortes s'étant fait jour dans cette chimie si spéciale des corps dihydroanthracéniques, la préoccupation constante de ce travail a été de les préciser et d'en tirer justement parti, principalement pour atteindre des structures peu accessibles autrement.

Ce travail est présenté en trois chapitres :

I. — *Synthèse de céto-esters et céto-acides mésodihydroanthracéniques.*

II. — *Céto-acides et dicétones mésodihydroanthracéniques. Isomérie.*

III. — *Divers modes de dégradation des dérivés des acides dihydroanthracènemésocarboxyliques.*

CHAPITRE I (*)

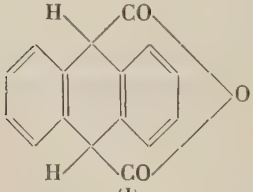
SYNTHÈSE DE CÉTO-ESTERS ET CÉTO-ACIDES MÉSODIHYDROANTHRACÉNIQUES

Pour atteindre les céto-acides mésodihydroanthracéniques ou leurs esters, il semblait avantageux *a priori* de partir des dérivés des acides dihydro-9.10 anthracènedicarboxyliques-9.10, récemment préparés par J. Mathieu (1). En particulier, l'anhydride interne (I), relativement facile à obtenir, pouvait constituer une matière première intéressante. Les chlorures esters qui en dérivent (III) fournissaient de même des possibilités de synthèse.

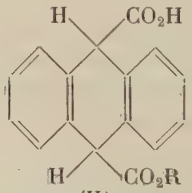
Etant données sa simplicité et sa grande généralité, c'est la méthode de condensation sur les hydrocarbures aromatiques selon Friedel et Crafts qui fut d'abord appliquée à ces produits. Les résultats obtenus me conduisirent par la suite à étudier également l'action des organozinciques selon la méthode indiquée par Blaise.

§ I. — Condensations des dérivés des acides dihydro-9 10 anthracènedicarboxyliques 9 10 sur les hydrocarbures aromatiques selon Friedel et Crafts.

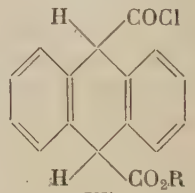
L'anhydride (I), par condensation sur les hydrocarbures aromatiques en présence de chlorure d'aluminium dans les conditions opératoires appropriées, devait donner directement les acides cétoniques (IV).



(I)

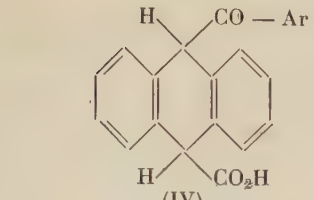


(II)

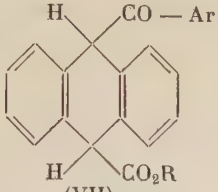


(III)

(*) La numérotation des formules recommence à chaque chapitre, tandis que la numérotation des références continue (les voir à la fin du chapitre III).

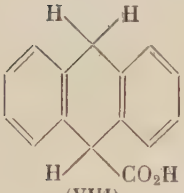


(IV)

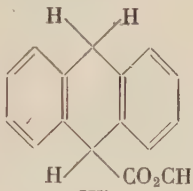


(VII)

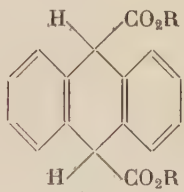
$$Ar = \begin{cases} -C_6H_5 \text{ (V)} \\ -C_6H_4 - CH_3 \text{ (VI)} \end{cases}$$



(VIII)



(IX)



(X)

La littérature chimique fournit de nombreux exemples de semblables condensations, en particulier, dans les séries succinique et phtalique où l'on signale souvent des rendements élevés. Mais dans notre cas, la sensibilité de l'anhydride à l'action dégradante du chlorure d'aluminium, qui a d'ailleurs fait l'objet d'une étude spéciale (voir chap. III, § 1), vient entraver le cours normal de la réaction.

En milieu benzénique, il se produit à température ordinaire une réaction immédiate accompagnée d'un vif dégagement gazeux. Le gaz qui se dégage est constitué principalement de CO (0,8 mol. au moins par mol. d'anhydride) avec des traces de CO_2. L'anhydride se trouve donc décomposé et il se forme de l'acide dihydro-9.10 anthracènemonocarboxylique-9 (VIII), à côté de résines contenant une faible proportion d'anthracène.

Dans le toluène, l'aspect de la réaction est le même, mais la décomposition est moins complète ; on recueille en effet à côté de (VIII), le *p*-tolylcéto-acide (VI) avec un rendement de 25 o/o environ. L'apparition dans ce cas du produit normal de la réaction résulte de l'influence favorisante du méthyle porté par le toluène.

Cette facile dégradation de l'anhydride par le chlorure d'aluminium, dont l'interprétation théorique sera discutée au chapitre III (§ 1) rendait impossible, ou peu avantageuse, son utilisation pour la synthèse d'acides cétoniques par réaction de Friedel et Crafts. Il se révélait par suite intéressant d'étudier le comportement des chlorures esters correspondants (III) qui présentent l'avantage de porter une fonction plus réagissante. La fonction chlorure d'acide donne, en effet, des condensations généralement plus nettes et plus faciles que la fonction anhydride, comme l'ont récemment montré Ch. Dufraisse

et A. Allais dans un cas voisin : celui de la synthèse des esters benzoyl-benzoïques (4). Dans le cas présent la réaction normale devait conduire aux céto-esters (VII).

J'ai tout d'abord tenté de condenser le chlorure ester méthylique (III, R = CH_3) sur le benzène ; là également le chlorure d'aluminium provoque une décomposition rapide et violente du produit avec départ de CO. Il se forme surtout des résines, mais en prenant certaines précautions, on peut isoler deux produits incolores en faibles quantités, l'un fond à 176°-177° et l'autre à 159°-160°. Ils ne correspondent ni l'un, ni l'autre au céto ester attendu (VII, R = CH_3, Ar = C_6H_5) et, étant données les faibles quantités obtenues, leur étude a été momentanément abandonnée. Cependant, il faut signaler que lorsqu'on augmente la quantité de $AlCl_3$ mis en œuvre (4,5 mol. au lieu de 2, 2 mol. pour 1 mol. de chlorure ester) il apparaît en quantité notable, à la place du premier de ces produits, l'ester méthylique de l'acide dihydro-9.10 anthracènemonocarboxylique-9 (IX).

Cette dernière observation établit l'analogie de comportement en solution benzénique des deux composés : anhydride et chlorure ester. Mais, dans le dernier cas, l'introduction des substituants alcoyles ou alcoxyles sur le noyau du benzène a une influence suffisante pour supprimer à peu près totalement la décomposition et redonner à la réaction son cours normal permettant ainsi l'obtention des céto-esters (VII) avec des rendements en général très satisfaisants.

J'ai ainsi préparé une dizaine de ces produits par condensation des chlorures esters méthylique (III, R = CH_3) et éthylique (III, R = C_2H_5) sur les dérivés méthylés et méthoxylés du benzène. Les rendements variaient de 80 à 95 o/o ; toutefois deux observations sont à faire au sujet des hydrocarbures méthylés :

1° Avec le toluène, il était nécessaire de refroidir (— 15° environ) pour atteindre le rendement de 80 o/o, sinon la quantité de résines formée augmentait beaucoup, ce qui semble indiquer que la décomposition se trouve favorisée aux dépens de la condensation par l'élévation de la température.

2° Le paraxylène se distingue nettement des autres hydrocarbures étudiés par l'importance de la décomposition qui se produit dans ce cas particulier. Il se dégage du CO en quantité notable et le rendement en céto-ester ne dépasse jamais 40 o/o. C'est une conséquence de la grande différence d'activité des positions ortho et para par rapport au substituant chez l'hydrocarbure. La condensation se faisant ici obligatoirement en ortho d'un méthyle n'a que peu de tendance à se produire, par suite de l'effet stérique : elle est, alors, fortement concurrencée par la décomposition.

J'ajouterai que je n'ai jamais trouvé d'isomères de position au cours de ces réactions ; j'ai par suite admis, conformément à la règle générale, que la condensation se faisait uniquement en para du ou

de l'un des substituants, excepté évidemment dans le cas des hydrocarbures paradisubstitués où elle a lieu obligatoirement en ortho. Toutefois, j'ai pris la précaution de le vérifier dans les cas du toluène et de l'anisole.

Avec les dérivés méthoxylés du benzène les réactions sont très régulières et l'on n'observe jamais de décomposition. De plus, la possibilité de recueillir du chlorure ester inchangé, en cas de durée de réaction insuffisante, lorsqu'on opère avec ces dérivés, montre que c'est une véritable inhibition de la décomposition qui rend possible la condensation et, non pas, comme on aurait pu le supposer, une vitesse de transformation plus grande que celle de la destruction (voir aussi chap. III, § 1 et (5)).

Partie expérimentale.

A. — Essais sur l'anhydride (I)

L'anhydride (I) était préparé à partir du mélange des acides dihydro-9.10 anthracènedicarboxyliques-9.10 isomères obtenu par carbonatation du dérivé disodé de l'anthracène selon la technique indiquée par J. Mathieu (1).

Dégradation de l'anhydride par le chlorure d'aluminiun.

1° *Etude des produits formés.* — A. — En solution benzénique. — On met en suspension 0,2 g. d'anhydride dans 15 cm³ de benzène anhydre déthiofené, puis ajoute peu à peu en agitant mécaniquement 0,3 g. (soit environ 3 mol. pour 1 mol. d'anhydride) de $AlCl_3$ fraîchement sublimé et pulvérisé. Dès la mise en contact, il se dégage de nombreuses bulles de gaz à partir des morceaux de catalyseur qui se rassemblent en masses rouge foncé. Cette couleur s'étend rapidement à toute la solution et, après quelques minutes, le dégagement gazeux se calme, puis s'arrête et l'aspect de la réaction ne change plus. Il est inutile de prolonger longtemps l'agitation à température ordinaire.

Le traitement par la glace pilée, en présence d'HCl dilué, conduit à une solution jaune paille qui, par concentration, laisse un produit souillé de résines ; on les élimine par lavages au benzene et obtient ainsi des cristaux incolores, se dissolvant difficilement dans le bicarbonate, F. inst. = 204°-205°. Ce produit a été identifié par l'épreuve du mélange, avec un échantillon d'acide dihydro-9.10 anthracène monocarboxylique-9, $C_{15}H_{12}O_2$ (VIII), F. inst. = 206°-207° (1).

On en isolait jusqu'à 55 o/o de la quantité théorique calculée par rapport à l'anhydride.

D'autre part, on retire des solutions de lavage, après épuisements répétés au CO_3Na_2 10 o/o, une faible quantité (quelques o/o) d'anthracène, F. inst. = 214°, identifié par comparaison avec de l'anthracène de synthèse, F. inst. = 217°.

B. — En solution toluénique. — La réaction se déroule comme dans le benzène mais, par traitement après 15 minutes d'agitation à froid, on arrive à une solution toluénique jaune vert qui tient en suspension des cristaux incolores. On les sépare, ce sont des cristaux d'acide toluyl-9 dihydro-9.10 anthracènecarboxylique-10, $C_{23}H_{18}O_3$ (VI), produit normal de la condensation. Par élimination du toluène, suivie de lavages copieux à l'éther, on retire de la solution un 2e jet de cet acide peu soluble. L'ensemble représente un rendement de 20 à 25 o/o, par rapport à l'anhydride, en produit un peu impur (F. inst. = 240°) qui fut identifié avec celui qu'on obtient par saponification du *p*.tolylcéto-ester méthylique (VII, $R = CH_3$. $Ar = C_6H_4 - CH_3$), F. inst. = 251°-252° (voir chap. II).

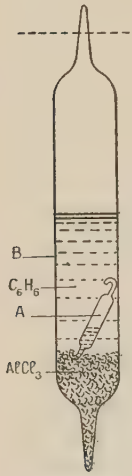


Fig. 1.

Les solutions éthérées de lavage laissent déposer par évaporation des cristaux enrobés de résines. Ils sont constitués d'acide dihydro-9.10 anthracènemonocarboxylique-9, $C_{15}H_{12}O_2$ (VIII), F. inst. = 203°-205°, identifié par l'épreuve du mélange. Cette réaction n'a pas grand intérêt pour la préparation du *p*.tolylcéto-acide (VI) et n'a pas été utilisée à cette fin. De plus, là comme dans le benzène, il semblait impossible de diminuer sensiblement l'importance de la décomposition par des modifications simples des conditions opératoires telles que l'augmentation de la dilution ou la diminution de la quantité de catalyseur mise en œuvre.

2° *Etude des dégagements gazeux.* — Cette étude a été faite dans le cas le plus démonstratif : celui du benzène. Je décris ici une technique qui fut utilisée pour toutes les études analogues.

L'échantillon d'anhydride est scellé sous vide dans une petite ampoule A aux extrémités suffisamment fragiles pour être brisées facilement par choc. On introduit cette ampoule dans un tube à parois épaisses B contenant déjà le $AlCl_3$ pulvérisé et le benzène, puis scelle le tout sous vide. On agite alors brusquement pour casser les extrémités de l'ampoule intérieure et déclencher la réaction.

Après le temps voulu, on ouvre le tube sous une éprouvette dans la cuve à mercure ; en lui imprimant de légères secousses, le mercure vient occuper tout l'espace libre et chasse la totalité des gaz dans l'éprouvette. On fait l'analyse selon la méthode habituelle en tenant compte de la tension de vapeur du benzène. Les résultats ainsi

obtenus bien qu'approximatifs (on peut évaluer l'erreur relative maximum à 10 o/o environ) sont suffisants pour juger du cours d'une réaction.

Dans le cas qui nous occupe, le gaz dégagé est composé presque uniquement de CO (0,8 mol. environ pour 1 mol. d'anhydride) à côté duquel on décèle des traces de CO_2 et une faible quantité d'HCl venant du catalyseur.

B. — Essais sur les chlorures esters (III)

Remarque sur la préparation des chlorures esters cis (III). — Les chlorures esters (III) sont préparés selon le procédé indiqué par J. Mathieu (1), en traitant par le chlorure de thionyle les acides esters (II), eux-mêmes obtenus par action des alcools sur l'anhydride (I) en présence de pyridine. La pratique de ces préparations m'a montré qu'il était nécessaire de purifier les acides esters (II) par passage dans une solution de CO_3Na_2 10 o/o ; on élimine ainsi des quantités non négligeables de diesters neutres (X) formés au cours de la réaction (Dans l'action de l'alcool méthylique sur l'anhydride on séparait jusqu'à 10 o/o de diester méthylique cis). On trouve, par suite, pour les produits purs des points de fusion plus élevés que ceux indiqués (1).

Acide ester méthylique cis : $C_{17}H_{14}O_4$ (II, R = CH_3). — On termine la purification par cristallisation dans le benzène (Rt = 85 o/o), plus avantageux ici que l'oxyde de butyle car il facilite l'élimination de faibles quantités de diacide cis qui accompagne souvent le produit et qui est très peu soluble dans le benzène bouillant. F. inst. = 184°-185° (F. inst. d'après (1) = 178°-179°).

Acide ester éthylique cis : $C_{18}H_{16}O_4$ (II, R = C_2H_5). — Dans ce cas, le benzène n'est pas intéressant pour la purification car le produit s'y dissout trop facilement à froid ; on utilise l'oxyde de butyle. F. inst. = 151°-152° (F. inst. d'après (1) = 141°-142°).

Dans l'action du chlorure de thionyle sur ces composés en vue de passer aux chlorures esters correspondants (III), il faut se garder de toute action prolongée du réactif qui tend à déshydrogéner la molécule (voir chap. III, § 2). On obtient ainsi des produits suffisamment purs pour être utilisés dans les condensations après simple lavage à l'éther. La cristallisation dans l'oxyde de butyle n'élève pas le point de fusion. Etant parti d'acides esters plus purs que ceux de J. Mathieu, j'ai également trouvé pour les chlorures esters, surtout pour le premier, des points de fusion supérieurs à ceux qu'il indique (1).

Chlorure ester méthylique cis : $C_{17}H_{13}O_3Cl$ (III, R = CH_3). — F. inst. = 117°-118° (décomposition) (F. inst. d'après (1) = 106°-108°).

Chlorure ester éthylique cis : $C_{18}H_{15}O_3Cl$ (III, $R=C_2H_5$). — F. inst. = 100°-101° (décomposition) (F. inst. d'après (1) = 99°-100°).

On trouvera au chapitre III, § 1, les résultats de la décomposition thermique de ces chlorures esters.

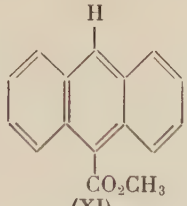
Dégradation du chlorure ester méthylique cis par le chlorure d'aluminium en solution benzénique. — On dissout 0,1 g. de chlorure ester méthylique dans 5 cm^3 de benzène anhydre déthiophéné et ajoute, en agitant mécaniquement, 0,1 g. de $AlCl_3$ (soit 2,2 mol. environ pour 1 mol. de chlorure ester) fraîchement sublimé et pulvérisé. Le catalyseur s'agglomère bientôt en masses collantes rouges qui colorent toute la solution et desquelles partent de petites bulles de gaz. En employant la même technique que pour l'anhydride on constate que le gaz qui s'échappe est du CO (80 à 85 o/o d'une mol. par mol. de chlorure ester) souillé d'HCl.

Si l'on traite l'ensemble à la manière habituelle après 10 minutes d'agitation à température ordinaire, on aboutit à une petite quantité de cristaux très résineux qui ont les propriétés d'un mélange ; il semble difficile d'en tirer des espèces chimiques pures. Mais, si l'on prend soin de traiter séparément la solution benzénique et les masses aluminiques collées aux parois, selon une méthode déjà utilisée avec succès dans la préparation des anthryl-alcoyl cétones (6), on isole deux produits différents : l'un venant de la solution incolore, F. inst. = 176°-177° (15 à 20 o/o en poids du corps de départ), l'autre venant des masses aluminiques, beaucoup plus souillé de résines et en quantité plus faible (quelques o/o), incolore, F. inst. = 159°-160°. Ces deux produits sont nouveaux, mais vu leurs faibles rendements de formation, j'ai remis à plus tard la détermination de leurs constitutions, qui m'aurait par trop écarté du but poursuivi.

Quand on double la quantité de $AlCl_3$ utilisé (4,5 mol. au lieu de 2,2 mol.), on recueille à la place du premier de ces produits en quantité équivalente, l'ester méthylique de l'acide dihydro-9.10 anthracènemonocarboxylique-9, $C_{16}H_{14}O_2$ (IX), F. inst. = 90°, identifié par l'épreuve du mélange avec un échantillon d'ester de synthèse pur, F. inst. = 97°-98° (7).

Bien qu'elle permette d'abaisser notablement la température de réaction (— 10°), l'utilisation de tiers solvants tels que le sulfure de carbone ou le tétrachloréthane n'empêche pas la décomposition de se produire. Enfin, si l'on substitue au chlorure d'aluminium des catalyseurs à activité atténuée ou plus faible : mélange équimoléculaire $AlCl_3$ — NaCl, $FeCl_3$, $SnCl_4$, il ne se produit pas de décomposition notable à température ordinaire ; on retrouve la plus grande partie du chlorure ester de départ inchangé. Cependant avec $SnCl_4$ (4 mol. pour 1 mol. de chlorure ester), par chauffage au reflux du benzène pendant 6 heures, le chlorure ester méthylique est transformé avec un rendement de 85 o/o en ester méthylique de l'acide anthracène-

monocarboxylique-9, $C_{16}H_{12}O_2$ (XI), F. inst. = 113° (F. = 111°, d'après (8)), selon un mode de décomposition qu'on retrouvera au chapitre III.



(XI)

Condensation des chlorures esters cis sur les dérivés méthylés et méthoxylés du benzène. — La technique utilisée est sensiblement la même pour tous les réactifs; je décrirai la condensation sur le toluène, puis indiquerai les modifications à apporter dans les autres cas.

1° *Condensation du chlorure ester méthylique sur le toluène.* — On dissout 1 g. de chlorure ester méthylique dans 25 cm³ de toluène sec et ajoute cette solution goutte à goutte à une suspension de 1,8 g. de $AlCl_3$ (4 mol.), fraîchement sublimé et pulvérisé, dans 25 cm³ de toluène sec agités mécaniquement et refroidis, dans un mélange de glace-sel (— 18°). L'addition dure 20 minutes et il se développe une coloration rouge intense. On continue l'agitation 10 minutes après la fin de l'addition, la température intérieure demeurant au-dessous de — 10°, puis on verse sur de la glace pilée en présence d'HCl dilué. On élimine ensuite le toluène par entraînement à la vapeur, reprend par le benzène, puis lave au CO_3NaH 10 o/o et chasse le solvant. On recueille des cristaux incolores, très peu souillés de résines. Après lavage à l'éther, on a 0,975 g. (Rt = 82 o/o) de produit déjà pur. On termine la purification par cristallisation dans l'alcool éthylique. F. inst. = 170°-171° (voir tableau I).

2° *Condensation sur les autres dérivés benzéniques.* — On opère suivant la même technique qu'au 1° mais sans refroidir. Le dérivé à condenser est toujours pris comme solvant; si c'est un solide (par exemple le diméthoxy-1.4 benzène), on le dissout dans un large excès de tétrachloréthane. La dilution et les quantités de catalyseur utilisées semblent n'avoir que peu d'influence sur les réactions tant qu'on reste dans des limites convenables.

Les hydrocarbures benzéniques mono et diméthylés donnent des réactions très rapides avec formation de composés aluminiques liquides rouge foncé, assez peu solubles dans les carbures. Durée de l'agitation : 30 à 45 minutes. Le paraxylène diffère de tous les autres par le fait que la réaction débute par un dégagement gazeux à partir des masses de catalyseur qui se fluidifient ensuite; on obtient un

produit beaucoup plus résineux que dans les autres cas et le rendement est réduit à la moitié.

Avec les mono et diméthoxybenzènes, le chlorure d'aluminium se trouve dissous ; les réactions sont moins rapides, toutefois il ne se produit pas de décomposition. Les complexes aluminiques rouges sont également solubles. On traite après plusieurs heures de contact à froid (anisole : 2 heures ; diméthoxybenzènes : 4 heures).

Dans tous les cas, au cours du traitement, on élimine le réactif aromatique par entraînement à la vapeur ce qui présente l'avantage, si la réaction n'a pas été totale, d'hydrolyser le chlorure ester n'ayant pas réagi et de permettre ainsi sa séparation facile à l'état d'acide ester par simple lavage au CO_3NaH. Ces chlorures esters résistent en effet à l'action de l'eau à froid et pourraient, par suite, venir souiller le produit final.

Les céto-esters sont purifiés par cristallisation dans l'alcool éthylique ou dans le benzène. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau général I.

§ II. — Condensation des dérivés des acides dihydro-9.10 anthracènedicarboxyliques 9.10 sur les organozinciques.

Ainsi qu'on vient de le voir, la sensibilité de nos matières de départ : anhydride (I) et chlorures esters (III), à l'action dégradante du chlorure d'aluminium enlevait toute possibilité de les condenser sur le benzène par réaction de Friedel. Par suite, pour atteindre les dérivés cétoniques correspondants, les méthodes par double décomposition avec les organométalliques mixtes du zinc ou du cadmium paraissaient devoir être utilisées. Bien que les organocadmiés soient moins réactifs, leur préparation plus facile les fait souvent préférer aux organozinciques dans les réactions de ce genre. Toutefois, dans le cas présent, les résultats remarquables obtenus par Blaise et Kœhler dans la condensation des organozinciques mixtes sur les chlorures esters adipique, pimélique et subérique (9) m'ont conduit à appliquer leur méthode aux chlorures esters (III). Au cours de ce travail, la pratique des organozinciques a d'ailleurs été notablement simplifiée par l'utilisation d'une technique qui permet la préparation rapide du réactif.

Les organozinciques à radicaux arylés s'obtiennent par action du chlorure de zinc en solution dans l'éther anhydre sur les organomagnésiens correspondants (10). La réaction étant immédiate, on peut les préparer rapidement si l'on dispose de solutions titrées des deux composés, conservées à l'abri de l'humidité. On trouvera des détails sur la technique utilisée dans la partie expérimentale.

TABLEAU I. — *Céto-esters mésodihydroanthracéniques.*

Nature du chlorure ester de départ (III) R =	Corps condensé	Ar =	Formule brute du céto-ester obtenu (VII)	F. inst. du céto ester	Rendements o/o	Analyses			
						o/o calc.		o/o trouvé	
						C	H	C	H
CH_3	Chlorure de phénylzinc	C_6H_5	$C_{23}H_{18}O_3$	128 129°	60-70	80,67	5,30	80,3	5,6
C_2H_5	Chlorure de phénylzinc	C_6H_5	$C_{24}H_{20}O_3$	122-123°	80	80,87	5,66	80,7	5,6
CH_3	Chlorure de *p* tolylzinc Toluène	$C_6H_4(CH_3)$	$C_{24}H_{20}O_3$	170-171°	40 80	80,87	5,66	80,3	5,7
C_2H_5	Toluène	$C_6H_4(CH_3)$	$C_{25}H_{22}O_3$	107-108°	50	81,05	5,99	81,4	5,9
CH_3	Xylène	$C_6H_3(CH_3)_2$ *o*	$C_{25}H_{22}O_3$	154-155°	80	81,05	5,99	80,9	6,0
		$C_6H_3(CH_3)_2$ *m*	$C_{25}H_{22}O_3$	157-158°	80	—	—	81,3	6,0
		$C_6H_3(CH_3)_2$ *p*	$C_{25}H_{22}O_3$	137-138°	40	—	—	81,1	6,0
CH_3	Anisole	$C_6H_4(OCH_3)$	$C_{24}H_{20}O_4$	162-163°	95	77,40	5,41	77,8	5,6
C_2H_5	Anisole	$C_6H_4(OCH_3)$	$C_{25}H_{22}O_4$	138-139°	85	77,7	5,74	77,5	5,6
CH_3	Diméthoxybenzène	$C_6H_3(OCH_3)_2$ *o*	$C_{25}H_{22}O_5$	183-184°	85	74,61	5,51	74,8	5,4
		$C_6H_3(OCH_3)_2$ *m*	$C_{25}H_{22}O_5$	200-201°	85	—	—	75,2	5,6
		$C_6H_3(OCH_3)_2$ *p*	$C_{25}H_{22}O_5$	173 174°	85	—	—	75,0	5,7

Les organozinciques peuvent provoquer la décomposition de certains chlorures d'acides avec élimination d'oxyde de carbone aux dépens du groupement COCl. Le fait a été signalé dans le cas des chlorures d'acides α-alcoxylés et du chlorure de trichloracétyle (10). D'après les observations effectuées au cours de la première partie du travail, on pouvait se demander si une dégradation du même genre n'interviendrait pas avec les chlorures esters (III). En réalité, il n'en est rien et cela permet d'atteindre les céto-esters (VII) avec des rendements satisfaisants (55 à 75 o/o).

J'ai vérifié, dans le cas du *p*.tolyle, que la méthode aboutit aux mêmes produits que la condensation de Friedel et Crafts; je l'ai alors utilisée pour préparer les phénylcéto-esters méthylique (VII, $Ar = C_6H_5$, $R = CH_3$) et éthylique (VII, $Ar = C_6H_5$, $R = C_2H_5$). On remarquera, en outre, qu'elle nous fournit le moyen de parvenir à des isomères de position dont l'accès demeure interdit par la méthode au chlorure d'aluminium.

Bien que les rendements varient quelque peu d'une préparation à l'autre, on constate que les réactions conduites sans précautions spéciales contre l'air donnent des rendements généralement plus faibles (de 10 à 15 o/o) que celles conduites sous vide. Cette baisse de rendement me semble devoir s'expliquer par l'autoxydation d'une partie du céto-ester final, en présence de l'excès considérable d'organozincique qui se trouve dans le milieu (on emploie six fois la quantité théorique). En effet, on verra plus loin (chap. II, I^re^ partie et chap. III, § 3) que l'action des réactifs énolisants sur les céto-esters (VII) aboutit à la production de formes particulièrement sensibles à l'oxygène. Dans le cas présent, l'autoxydation se trouve très certainement compliquée par des réactions secondaires; c'est ce qui explique pourquoi je n'ai pu isoler le produit d'oxydation défini et fournir ainsi la preuve de l'hypothèse avancée.

Des céto-esters (VII), on peut passer aux céto-acides correspondants (IV) (voir chap. II), dont je me proposais d'étudier les réactions. Le but était donc atteint mais par une voie très laborieuse. Dans ces conditions, il s'imposait de ne pas négliger la nouvelle possibilité de passage direct de l'anhydride (I) aux céto acides (IV) que nous offraient les organozinciques.

J'ai ainsi tenté de condenser le chlorure de phénylzinc sur l'anhydride (I) en vue d'aboutir au phénylcéto-acide (V). Cet anhydride est nettement moins réactif que les chlorures esters qui en dérivent et les rendements restent très faibles quand on opère à température ordinaire, mais, à l'ébullition du toluène, il se produit une réaction rapide et l'on recueille l'acide attendu en quantité représentant 40 o/o de la théorie. Ce rendement, qu'il sera sans doute possible d'augmenter, est déjà suffisant pour faire de cette condensation directe, la méthode la plus avantageuse pour préparer les céto-acides (IV).

Partie expérimentale.

A. — Remarques sur la préparation des organozinciques

On part de solutions titrées d'organomagnésien et de chlorure de zinc dans l'éther anhydre.

1° *Solution titrée de chlorure de zinc.* — Le chlorure de zinc se dissout dans l'éther anhydre en donnant un éthérochlorure de zinc, $ZnCl_2$, $2(C_2H_5)_2O$, qui d'après Blaise (10) est peu soluble dans l'éther absolu.

En réalité le système éthérochlorure de zinc-éther présente une zone de démixtion qui semble limitée par une courbe à point critique minimum de dissolution. Une telle courbe n'a pas été tracée ici, mais cette affirmation s'appuie sur l'observation que la solubilité de l'éthéro-chlorure dans l'éther varie en sens inverse de la température et qu'aux températures suffisamment basses, on n'observe plus de démixtion. Aux températures du laboratoire (15° à 20°), on aura des solutions homogènes pour des concentrations (exprimées en molécules grammes de $ZnCl_2$ réel dans l'éther) en gros inférieures à M ou supérieures à 3M. Les solutions diluées conviennent bien pour la préparation des organozinciques sur de petites quantités ; dans les autres cas, on utilisait des concentrations voisines de 3,8M. On prépare la solution par addition d'éther anhydre en quantité convenable à du chlorure de zinc « purifié sec » exempt de quantités importantes d'oxyde et fondu jusqu'à fusion tranquille. On la titre ensuite approximativement sur un échantillon.

La solution devant être conservée longtemps (plusieurs mois), je prenais la précaution de la stocker dans un appareil permettant d'en prélever des volumes connus sans qu'elle soit jamais en contact avec l'atmosphère du laboratoire. A cette fin, une burette du genre de celles utilisées en analyse pour travailler en atmosphère inerte, simplement protégée contre les rentrées d'humidité, convient très bien.

2° *Solution titrée d'organomagnésien.* — La préparation de la solution de magnésien étant plus rapide que celle de la solution de chlorure de zinc et par suite pouvant être répétée plus souvent, je me contentais de conserver cette solution en flacon rodé paraffiné. J'utilisais des solutions de magnésien 0,8 à 1M, filtrées sur coton de verre et titrées à l'iode selon la méthode de Job et Reich (11, 12).

3° *Préparation de l'organozincique.* — L'organozincique était préparé comme l'indique Blaise (10), en ajoutant au magnésien refroidi modérément, la solution de $ZnCl_2$ en faible excès (15 à 20 o/o). Il est bon que l'organozincique précipite en très petits grains

à la fin de l'addition ou lorsqu'on introduit le toluène, qui doit venir remplacer l'éther avant l'utilisation du réactif.

Quand les solutions initiales sont trop diluées (essais sur les petites quantités), la précipitation se produit, au cours de l'évaporation ultérieure de l'éther, en gros cristaux adhérant aux parois ; ceci n'est pas avantageux pour les rendements, aussi doit-on l'éviter autant que possible.

B. — Condensation des organozinciques

Dans tous les cas, l'organozincique réagit, en suspension dans le toluène, en grand excès par rapport au corps sur lequel on condense (environ 6 mol. pour 1 mol.). Cette condensation a été étudiée :

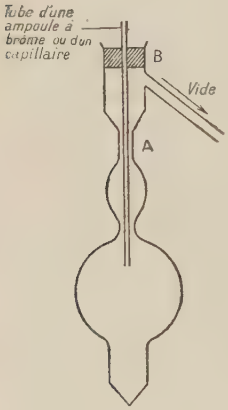


Fig. 2.

1° *Sur les chlorures esters* (III). — Elle se fait alors à température ordinaire, mais le temps nécessaire à son achèvement dépend beaucoup de l'état physique du précipité d'organozincique et de l'intensité de l'agitation ; il est par suite difficile de le déterminer avec précision. C'est pourquoi on pouvait trouver avantageux dans ce cas d'effectuer la réaction en ampoule scellée sous vide, car cela permet d'en prolonger à volonté la durée, sans crainte d'attaque par l'oxygène de l'air. J'utilisais alors des ampoules de la forme de celle représentée figure 2.

J'ai ainsi opéré sur des quantités variant de 0,2 g. à 5 g. Voici à titre d'exemple une opération sur 5 g. :

On laisse tomber goutte à goutte assez rapidement 31,8 cm³ d'une solution éthérée de $ZnCl_2$ 3,74M (7 mol.) dans 100 cm³ d'une solution de bromure de phénylmagnésium, 0,98M (6 mol.) contenus dans une ampoule de capacité totale égale à 350 cm³ environ et refroidis dans l'eau glacée. A la fin de l'addition, l'organozincique se sépare en un précipité blanc grisâtre. On ajoute 80 cm³ de toluène anhydre, puis chasse l'éther sous vide, en chauffant au bain-marie à 25°. Quand cette évaporation est terminée, on plonge l'ampoule dans un mélange réfrigérant et introduit par A, 5 g. (1 mol.) de chlorure ester méthylique en poudre fine, que l'on entraîne par 50 cm³ de toluène. On bouche l'orifice B, rétablit le vide puis scelle en A. Après 10 heures d'agitation à température ordinaire et une nuit de repos, on traite le contenu de l'ampoule par HCl dilué froid. La couche toluénique jaune clair est décantée et l'on entraîne à la vapeur jusqu'à élimina-

tion complète du toluène et du diphényle. On reprend à l'éther le résidu d'entraînement, lave au CO_3NaH 10 o/o, à l'eau, puis chasse le solvant. On recueille le phénylcéto-ester méthylique (VII, $Ar = C_6H_5$, $R = CH_3$) en cristaux incolores un peu résineux. Après lavage à l'éther, on obtient 3,5 g. (Rt : 62 o/o) de produit assez pur qu'on recristallise dans l'alcool méthylique. F. inst. = 128°-129°.

Suivant les préparations le rendement oscille entre 55 et 75 o/o.

Par acidification de la solution bicarbonatée de lavage, on récupère de l'acide ester méthylique (II, $R = CH_3$) en quantité variable (0 à 15 o/o). Ainsi la condensation peut n'être pas totale, même après une longue agitation. Nous sommes loin des réactions instantanées que donnent les chlorures esters aliphatiques (9).

Quand on ne désire pas se prémunir spécialement contre l'action de l'air, le mieux est d'opérer dans un ballon à trois cols munis d'un agitateur mécanique. La technique est plus simple mais, à durée d'agitation égale, le rendement est un peu inférieur à celui obtenu sous vide. Le bilan de la réaction étant également moindre, on en conclut à une destruction partielle du céto-ester formé par autoxydation. Cette destruction reste limitée vraisemblablement parce que les céto-esters n'ont qu'une faible tendance à s'énoliser par les organozinciques. C'est ainsi que des opérations faites dans ces conditions sur 0,2 g. de chlorure ester donnaient après 6 heures d'agitation à froid 45 à 50 o/o de rendement en céto-ester.

Le chlorure de phénylzinc se condense de même sur le chlorure ester éthylique (voir tableau général I, p. 15).

D'autre part, j'ai constaté que la réaction du chlorure ester méthylique sur le chlorure de *p*.tolylzinc conduit au même produit (VII, $Ar = C_6H_4 - CH_3$, $R = CH_3$) que la condensation de ce dérivé sur le toluène en présence de $AlCl_3$.

2° *Sur l'anhydride* (I). — Comme la réaction se fait à chaud dans ce cas, il est difficile d'opérer sous vide ; on utilise alors un ballon à trois cols muni d'un agitateur mécanique, sans précautions spéciales contre l'air.

De plus, l'anhydride et l'organozincique étant l'un et l'autre quasi insolubles dans le toluène, de même que le produit final, il m'a paru nécessaire de réaliser un broyage efficace du mélange en introduisant dans le ballon, après la préparation du réactif, de petites billes de verre qui se trouvent entraînées par l'agitateur, roulent les unes sur les autres et, par suite, favorisent le contact. Cette technique rappelle celle du broyeur à boulets décrite par Ch. Dufraisse et A. Etienne (13) qui donne des résultats excellents dans l'action des organométalliques sur les corps peu solubles. On procède comme suit :

A l'organozincique (6 mol.) en suspension dans 150 cm^3 de toluène anhydre, on ajoute 5 g. (1 mol.) d'anhydride finement pulvérisé en agitant comme il est indiqué ci-dessus, puis on chauffe au bain de

vaseline. Vers 70°-80° une boue grisâtre vient se coller aux parois et, quand la température atteint 110°, l'ensemble se prend en masse compacte. Toute agitation devient impossible ; on continue le chauffage 40 minutes à 100°-110° sans que l'aspect se modifie, puis on laisse refroidir.

En traitant séparément par HCl dilué froid l'agrégat et la solution toluénique, on s'aperçoit que cette dernière ne contient plus qu'une proportion infime d'anhydride qui n'a pas réagi, tandis que tout le produit se trouve dans la partie insoluble. Après remise en solution éthérée, on sépare le céto-acide formé des résines neutres qui l'accompagnent par des extractions répétées au CO_3NaH 10 o/o. Cette séparation est rendue pénible par la faible solubilité du céto-acide dans le CO_3NaH. L'emploi du CO_3Na_2 10 o/o n'est pas à recommander car le céto-acide peut s'y altérer par autoxydation (voir chap. III).

Par acidification des solutions bicarbonatées, on obtient des précipités de moins en moins importants que l'on rassemble dans l'éther. L'élimination du solvant donne le céto-acide (V), en cristaux incolores souillés de beaucoup de résines. Après lavage à l'éther, on a un produit pur, F. inst. = 198°-199° (Rt : 40 o/o).

Ce produit a été identifié avec l'acide préparé par saponification du phénylcéto-ester méthylique (voir chap. II), F. inst. = 199°.

Le rendement est ici sensiblement inférieur à ceux obtenus dans le cas des chlorures esters. Ceci ne doit pas nous surprendre car les rares auteurs qui ont étudié des condensations analogues indiquent des rendements souvent modiques (voir en particulier (14)). Ajoutons qu'on pourra sans doute l'améliorer un peu en opérant sous azote.

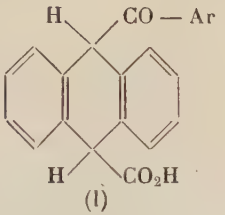
CHAPITRE II (*)

CÉTO-ACIDES ET DICÉTONES MÉSODIHYDROANTHRACÉNIQUES. ISOMÉRIE

Les résultats présentés au chapitre précédent montrent qu'on passe par une suite de trois réactions à rendements élevés de l'anhydride aux céto-esters (IV). Ceux-ci apparaissent donc comme les termes intermédiaires d'une synthèse indirecte des céto-acides (I) dont il ne nous restait plus qu'à réaliser le dernier stade : l'hydrolyse des céto-esters (IV). C'est l'étude de cette réaction qui est développée dans la première partie du présent chapitre.

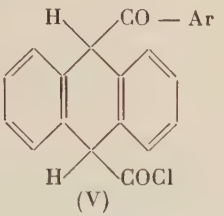
(*) La numérotation des formules recommence à chaque chapitre, tandis que la numérotation des références continue (les voir à la fin du chapitre III).

Dans une seconde partie, j'ai examiné, partant des céto-chlorures d'acides (V), les possibilités de préparation de dicétones mésodihydroanthracéniques (VIII), composés encore mal connus.



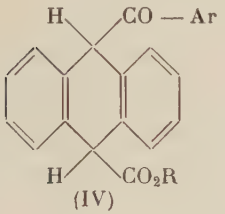
(I)

Ar = $\begin{cases} -C_6H_5 \text{ (II)} \\ -C_6H_4-CH_3 \text{ (III)} \end{cases}$

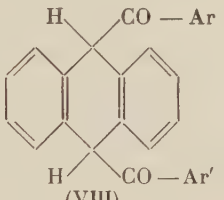


(V)

Ar = $\begin{cases} -C_6H_5 \text{ (VI)} \\ -C_6H_4-CH_3 \text{ (VII)} \end{cases}$



(IV)



(VIII)

Enfin, j'ai rassemblé et discuté, dans une dernière partie, les observations qui se rattachent à l'isomérie chez les dérivés étudiés.

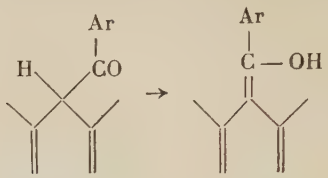
§ I. — Hydrolyse des céto-esters mésodihydroanthracéniques : les céto-acides.

On pouvait penser que le passage des céto-esters (IV) aux céto-acides (I) n'offrirait pas grande difficulté. En réalité, la méthode classique de saponification par les alcalis s'est révélée dans ce cas semée d'embûches et l'on a dû se rabattre sur l'hydrolyse acide.

Les obstacles rencontrés au cours de la saponification alcaline ne proviennent pas d'une résistance particulière de la fonction ester à l'hydrolyse ; celle-ci paraît au contraire facile puisqu'elle se produit à froid dans la potasse méthylique 10 o/o. Ils résultent de la fragilité particulière de ces produits en milieu alcalin.

Les céto-esters (IV) se dissolvent à froid dans les alcalis alcooliques en donnant des solutions jaune orangé et cette coloration est l'indice d'une énolisation, au moins partielle, de la fonction cétone.

Or, comme je l'ai déjà remarqué chez certaines cétones énolisa-

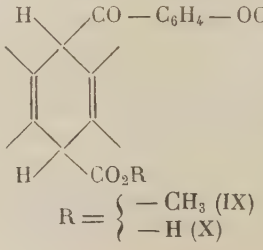


bles (3), il apparaît dans ces conditions une forme sensible à l'oxygène de telle sorte que les solutions alcalines de céto-esters, exposées à l'air laissent bientôt déposer de fines aiguilles d'anthraquinone formée par autoxydation.

On peut se mettre à l'abri de cette dégradation en opérant sous un bon vide, mais dans ce cas le « dédoublement acide », coupure du reste aroyle, peut venir concurrencer la réaction normale d'hydrolyse. Ce dédoublement se produit complètement dès la température ordinaire avec le reste benzoyle. Il semble en revanche n'intervenir que très peu pour le *p* toluyle; par suite, la méthode sans être la plus avantageuse, est toutefois applicable dans ce cas. Les deux modes de scissions signalés ici seront plus amplement discutés au chapitre III, § 3.

Très sensibles aux alcalis, ces composés sont, par contre, très résistants aux acides; par suite, ils supportent bien les conditions un peu rudes d'une saponification où l'on emploie ces derniers comme catalyseurs. A cette fin, l'acide sulfurique n'a pas beaucoup d'intérêt car les rendements sont alors limités (20 à 25 o/o) par les réactions secondaires qui accompagnent l'hydrolyse, mais, au moyen de l'acide chlorhydrique concentré ($d = 1{,}18$), on obtient les céto-acides (I) directement purs, avec des rendements qui atteignent 90 o/o, voire davantage.

La méthode est utilisable même avec un méthoxyle. En effet, par traitement du céto-ester (IX), dérivé de l'anisole, c'est bien le céto-acide (X) que l'on recueille ; l'examen de ses produits de dégradation nous en apporte la preuve (voir chap. III, § 3).



Partie expérimentale.

A. — Hydrolyse acide des céto-esters (IV)

La technique utilisée est la même dans tous les cas.

Le céto-ester finement pulvérisé est réparti par portions de 1,5 g. dans des tubes scellés (capacité : 30 cm^3) contenant en outre 20 cm^3 d'HCl pur ($d = 1,18$). Chaque tube est agité, puis chauffé horizontalement au bain d'huile jusqu'à 120° et l'on maintient cette température 1 h. 30. On laisse refroidir ; le céto-acide est cristallisé plus ou moins complètement. On rassemble les parties solides venant des différents tubes et lave abondamment à l'eau en broyant au mortier. Les cristaux obtenus sont essorés et séchés à l'exsiccateur. Après lavage à l'éther, le produit est assez pur pour être utilisé sans recristallisation préalable, en particulier, pour la préparation des chlorures d'acides.

On n'a pas intérêt à employer un acide chlorhydrique plus concentré ($d = 1,19$ par exemple) car il peut alors se produire une résinification partielle du céto-acide formé, surtout avec le phénylcéto-acide, plus fragile que ses homologues.

Les chlorures acides correspondants (V) s'obtiennent par action ménagée du chlorure de thionyle comme dans le cas des acides-esters.

Acide benzoyl-9 dihydro-9.10 anthracènecarboxylique-10 cis : $C_{22}H_{16}O_3$ (II). — Il se présente en cristaux incolores, assez peu solubles dans l'éther et le benzène à froid, se dissolvant difficilement dans le CO_3NaH 10 o/o (Rt 89 o/o). Par recristallisation dans le benzène, il se forme un solvate qui se décompose par chauffage au-dessus de 120°, en perdant environ 0,7 mol. de benzène. F. inst. du produit désolvaté = 199°.

Anal. — Calc. o/o : C, 80,47 ; H, 4,91. — Tr. : C, 80,7 ; H, 4,7.

Chlorure d'acide : $C_{22}H_{15}O_2Cl$ (VI). — On ajoute au céto-acide pulvérisé la quantité de $SOCl_2$ nécessaire pour bien imprégner le produit et chauffe doucement à 70°-80°. Au bout de 4 à 5 minutes, la dissolution est totale ; on laisse refroidir puis chasse l'excès de $SOCl_2$ sous vide. Les cristaux incolores, lavés à l'éther, sont déjà très propres (Rt 95 o/o). Après cristallisation dans le benzène, F. inst. = 157°-158° (décomposition).

Acide p.toluyl-9 dihydro-9.10 anthracènecarboxylique-10 cis : $C_{23}H_{18}O_3$ (III). — L'hydrolyse le donne directement en cristaux incolores (Rt 93 o/o), très peu solubles dans les solvants usuels. On les recristallise dans le benzène et sèche sous vide à 120°. F. inst. = 251°-

252°. Ces cristaux se dissolvent difficilement dans le CO_3NaH 10 o/o.

Anal. — Calc. o/o : C, 80,68 ; H, 5,30. — Tr. : C, 80,7 ; H, 5,5.

Chlorure d'acide : $C_{23}H_{17}O_2Cl$ (VII). — Même technique de préparation que pour le phénylcéto-chlorure (Rt 95 o/o). Le produit se présente en cristaux incolores peu solubles qu'on recristallise dans le benzène. F. inst. = 172°-173° (décomposition).

Acide p.*anisoyl-9 dihydro-9.10 anthracènecarboxylique-10 cis :* $C_{23}H_{18}O_4$ (X). — Il se développe au cours de l'hydrolyse une coloration rose indiquant une faible altération du produit. On le purifie par recristallisation dans le benzène (rendement global : 65 o/o). Cristaux incolores également peu solubles, F. inst. = 236°.

Anal. — Calc. o/o : C, 77,08 ; H, 5,06. — Tr. : C, 76,4 ; H, 4,8.

B. — Hydrolyse alcaline des céto-esters

Pour tout ce qui concerne la dégradation des produits étudiés en présence des alcalis, on se reportera au chapitre III, § 3. Je décrirai simplement ici les essais qui ont permis de mettre en évidence une saponification à froid de la fonction ester.

Ces essais ont été faits sur les *p*.tolylcéto-esters car la coupure du reste cétonique paraît dans ce cas moins facile que pour les dérivés benzéniques correspondants.

Le céto-ester pulvérisé (0,1 g.) est introduit dans un tube à essais muni d'un étranglement à sa partie supérieure. On ajoute de la potasse méthylique 10 o/o (8 cm^3), puis scelle sous vide le plus rapidement possible. On agite ; le produit se dissout complètement en donnant une solution jaune. On laisse alors reposer à froid et arrête la réaction au bout du temps désiré en cassant la pointe de l'ampoule dans une solution d'HCl 10 o/o. On reprend en solution éthérée ; l'acide séparé par extractions répétées au CO_3NaH 10 o/o est identique à celui obtenu par hydrolyse acide mais il est quelque peu souillé de résines.

L'hydrolyse, déjà sensible après 1/2 heure de contact, est notable au bout de 2 heures (1/3 environ du produit neutre a disparu). Elle est totale lorsqu'on laisse réagir 10 heures avant de traiter ; on recueille le céto-acide (III) un peu impur (F. inst. = 238°-240°) avec un rendement de 75 o/o.

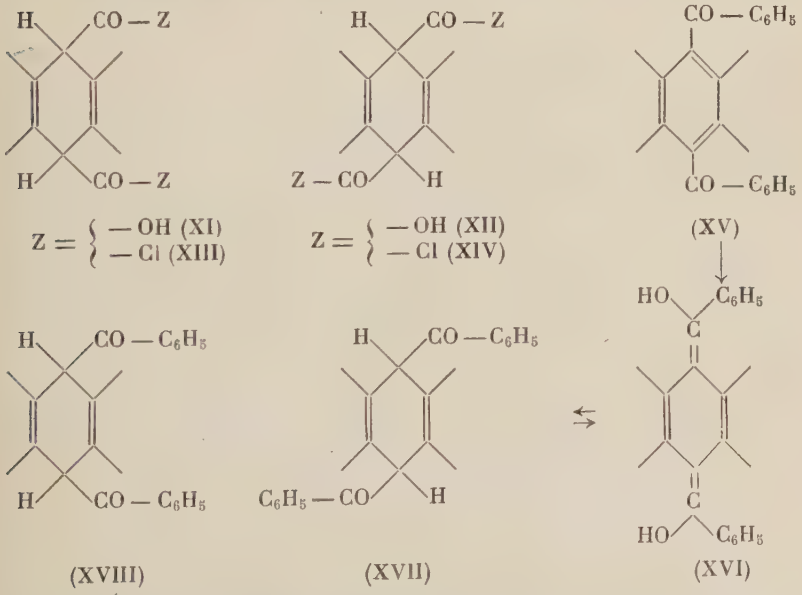
§ II. — Les dicétones mésodihydroanthracéniques.

Les dicétones mésodihydroanthracéniques (VIII) constituent une classe de composés très peu étudiés jusqu'à présent. On ne trouvait dans la littérature qu'un seul mémoire les concernant. Dans ce

mémoire, Cook (2) décrivait un dibenzoyl-9.10 dihydro-9.10 anthracène (VIII, Ar = Ar′ = C_6H_5) qu'il préparait en hydrogénant par le zinc et l'acide acétique le dérivé anthracénique correspondant : le méso-dibenzoylanthracène (XV), et, bien que l'auteur n'y fasse pas allusion, la configuration du produit restait à déterminer, la formule impliquant, en effet, l'existence de deux isomères cis (XVIII) et trans (XVII). Il ne serait pas impossible que ce soit un mélange de ces deux isomères qu'obtenait quelques années plus tard Lerer (15) en condensant le benzoate d'éthyle sur le dérivé disodé de l'anthracène car le solide isolé par distillation sous vide poussé, résistait à tout essai de cristallisation.

A partir des dichlorures d'acides dihydro-9.10 anthracènedicarboxyliques-9.10 cis (XIII) et trans (XIV) décrits par Mathieu (1), on pouvait espérer atteindre par double condensation de telles dicétones (VIII) par une voie tout à fait intéressante, puisque la configuration stérique se serait trouvée fixée sans ambiguïté au départ.

Toutefois, quelques essais préliminaires ont montré que l'instabilité particulière des dérivés des acides dihydroanthracéniques vient



s'ajouter ici à la complexité généralement plus grande des diréactions. Dans ces conditions, il paraissait souhaitable d'aborder le problème par l'étude des monoréactions sur les céto-chlorures d'acide (V) qui, de plus, devaient conduire aussi bien aux dicétones mixtes (Ar ≠ Ar′) qu'aux dicétones symétriques (Ar = Ar′). D'où l'idée d'ap-

pliquer à ces dérivés les deux méthodes de condensation utilisées avec succès dans le cas des chlorures esters.

Les céto-chlorures d'acides (V) semblent plus sensibles encore que les chlorures esters à l'action dégradante du chlorure d'aluminium et cela restreint d'autant le champ d'application de la condensation de Friedel et Crafts à ces produits.

Lorsqu'on cherche à les condenser sur le toluène, les rendements demeurent infimes même en opérant à basse température et il faut l'influence favorisante du méthoxyle de l'anisole pour rétablir la réaction dans son cours normal. On obtient alors les dicétones correspondantes avec des rendements très satisfaisants (70 à 75 o/o).

Comme le laissaient prévoir les résultats obtenus dans la première partie du travail, la condensation des céto-chlorures (V) sur les organozinciques constitue une méthode plus générale de préparation des dicétones et en tous cas la seule utilisable pour les premiers termes qu'elle donne avec des rendements variant de 45 à 60 o/o lorsqu'on opère sous vide. A ce propos, il faut remarquer que l'action nuisible de l'oxygène durant la réaction est ici plus marquée que lors de la synthèse des céto-esters (IV) et par suite la nécessité de s'en garder plus impérieuse. J'ai en effet constaté, dans le cas du dibenzoyl-9.10 dihydro-9.10 anthracène, que les rendements des préparations faites à l'air ne dépassaient pas 20-25 o/o.

Etant donnée leur origine, les dicétones préparées par ces deux méthodes appartiennent toutes à la série cis et ceci nous permet d'attribuer au dibenzoyldihydroanthracène décrit par Cook la configuration trans (XVII) puisqu'il se révèle différent du corps isomère (XVIII) obtenu par condensation du phénylcéto-chlorure cis (VI) sur le chlorure de phénylzinc. Si l'on admet avec cet auteur que la réduction du dibenzoylanthracène procède par addition d'hydrogène aux deux extrémités du système conjugué, suivie d'un réarrangement en cétone (voir schémas XV à XVII), on peut en conclure que les isomères stables chez ces dérivés dihydroanthracéniques sont ceux qui possèdent la structure trans.

Les dicétones obtenues présentent toutes le phénomène de tautomérie car elles se dissolvent dans la potasse méthylique en donnant des solutions colorées en brun.

Partie expérimentale.

A. — Condensation des céto-chlorures d'acides (V) sur les dérivés benzéniques selon Friedel et Crafts

Le mode opératoire est semblable à celui donné au chapitre premier.

A une solution de 0,5 g. (1 mol.) du céto-chlorure à condenser

dans l'anisole (15 cm³), on ajoute lentement (5 minutes) en agitant continuellement une solution de 0,75 g. (4 mol.) de $AlCl_3$ également dans l'anisole (20 cm³). Il se développe rapidement une coloration rouge pourpre. Après 1 h. 30 de réaction on verse sur de la glace pilée aiguisée d'acide chlorhydrique puis continue le traitement à la manière habituelle. Le chlorure d'acide réagissant ici complètement, on peut en général se dispenser d'entraîner à la vapeur.

J'ai ainsi préparé les deux dicétones suivantes :

Benzoyl-9 p.anisoyl-10 dihydro-9.10 anthracène cis : $C_{29}H_{22}O_3$ (VIII, $Ar = -C_6H_5$, $Ar' = -C_6H_4-OCH_3$). — Par condensation du phénylcéto-chlorure (VI) sur l'anisole (Rt 70 à 75 o/o). Ce produit peut se présenter sous deux formes : une forme α en cristaux incolores qui, après cristallisation dans le benzène, fondent instantanément à 158°-159° en se resolidifiant pour donner des cristaux incolores d'une 2e forme, β, F. inst. = 170°-171°. Ces derniers s'associent facilement au benzène dans lequel on les recristallise ; on les désolvate par chauffage sous vide à 125° (ils perdent environ 0, 3 mol. de C_6H_6).

Anal. : Calc. o/o : C, 83,23 ; H, 5,30. — Tr. forme α : C, 83,1 ; H, 5,3 ; forme β : C, 83,1 ; H, 5,2.

La recristallisation dans l'éthanol transforme α en β. La possibilité de revenir de β à α par chauffage dans l'eau bouillante nous avait conduit à envisager, pour la forme α, l'éventualité d'une structure hydrate de cétone. Cette hypothèse s'est trouvée infirmée par les résultats de l'analyse.

p.toluyl-9 p.anisoyl-10 dihydro-9.10 anthracène cis : $C_{30}H_{24}O_3$ (VIII, $Ar = -C_6H_4-CH_3$, $Ar' = -C_6H_4-OCH_3$). — Par condensation du *p.*tolylcéto-chlorure (VII) sur l'anisole (Rt 70-75 o/o). Cristaux incolores. Après cristallisation en alcool éthylique, F. inst. = 185°-186°.

Anal. : Calc. o/o : C, 83,30 ; H, 5,59. — Tr : C, 83,1 ; H, 5,7.

B. — Condensation des céto-chlorures d'acides (V) sur les organozinciques

On suit une technique en tous points semblable à celle décrite pour les chlorures esters (voir chapitre premier).

Les condensations sont conduites sous vide en toluène avec un grand excès d'organozincique (6 à 7 mol.) par rapport au céto-chlorure d'acide (1 mol.). Au bout de quelques minutes de contact, on voit apparaître une coloration jaune qui va en s'intensifiant plus ou moins tandis qu'on agite plusieurs heures (5 à 10) à froid. Au cours du

traitement, après entraînement à la vapeur, on récupère toujours par épuisements répétés au CO_3NaH 10 o/o du céto-acide venant de l'hydrolyse du céto-chlorure de départ qui n'a pas réagi (jusqu'à 20 o/o). Les dicétones se trouvent dans la partie neutre, accompagnées de résines qu'on sépare par lavages à l'éther. Les rendements varient de 45 à 60 o/o.

J'ai obtenu par cette méthode les deux dicétones suivantes :

Dibenzoyl-9.10 dihydro-9.10 anthracène cis : $C_{28}H_{20}O_2$ (XVIII). — Par condensation du phénylcéto-chlorure (VI) sur le chlorure de phénylzinc. Cristaux incolores qu'on purifie par cristallisation en alcool éthylique. F. inst. = 170°-171°.

Anal. : Calc. o/o : C, 86,57 ; H, 5,19. — Tr. : C, 85,9 ; H, 5,2.

En mélange avec le dibenzoyl-dihydroanthracène (F = 195°), obtenu par réduction du dibenzoylanthracène suivant Cook (16), le point de fusion est abaissé à 150° environ et ceci m'a conduit à attribuer à ce deuxième produit la structure trans (XVII).

Benzoyl-9 p.toluyl-10 dihydro-9.10 anthracène cis : $C_{29}H_{22}O_2$ (VIII, $Ar = -C_6H_4-CH_3$, $Ar' = C_6H_5$). — Par condensation du *p.*tolylcéto-chlorure (VII) sur le chlorure de phénylzinc. Cristaux incolores, purifiés par cristallisation en alcool éthylique. F. inst. = 178°-179°.

Anal. : Calc. o/o : C, 86,54 ; H, 5,51. — Tr. : C, 86,2 ; H, 5,3.

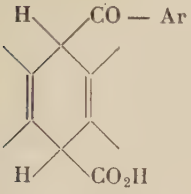
§ III. — Isomérisation par les alcalis.

Les céto-esters (IV) porteurs d'un groupement benzoyle se signalaient, dès le début de cette étude, par les difficultés spéciales qu'on rencontrait pour les préparer. Ils se distinguaient à nouveau par leur fragilité exceptionnelle à l'hydrolyse alcaline.

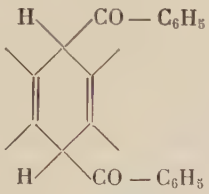
Le comportement aux alcalis des céto-acides et dicétones méso-dihydroanthracéniques montre maintenant, d'une manière particulièrement nette, que la simple introduction d'un méthyle en substituant sur l'aryle cétonique suffit à changer complètement certaines propriétés des dérivés étudiés.

Ainsi, alors que le phénylcéto-acide (II) ne semble pas modifié par un court séjour dans une solution de soude N, on constate avec le *p.*tolylcéto-acide (III), la précipitation immédiate d'un sel peu soluble et on retrouve par acidification ultérieure un acide isomère de l'acide

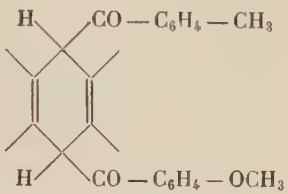
de départ. Le retour de cet acide isomère à l'acide (III) est possible : il s'effectue par chauffage à l'état sec ou en présence d'HCl concentré.



Ar = { — C_6H_5 (II) ; — C_6H_4 — CH_3 (III)



(XVIII)



(XIX)

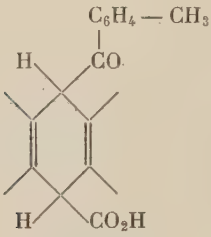
En second lieu, tandis que le dibenzoyl-9.10 dihydro-9.10 anthracène cis (XVIII) s'autoxyde rapidement en solution dans la potasse méthylique (voir chap. III, § 2), le *p*.toluyl-9 *p*.anisoyl-10 dihydro-9.10 anthracène cis (XIX) subit dans les mêmes conditions une isomérisation quasi instantanée. Cette isomérisation est du même genre que celle du céto-acide (III) car le produit de transformation de la dicétone a été obtenu par condensation sur l'anisole, selon Friedel et Crafts, d'un chlorure préparé à partir de l'acide isomérisé. Dans ce cas, je n'ai pas observé le retour à la dicétone initiale par chauffage, comme cela se produit pour l'acide. Le produit de transformation ne se dissout pas à froid dans les alcalis alcooliques ; à l'ébullition, il ne se produit aucune coloration comparable à celles que donnent, dès la température ordinaire, toutes les dicétones mésodihydroanthracéniques connues.

A partir de ces données le premier problème qui se pose est celui de la constitution des produits isomérisés, mais dans l'état actuel du travail, on ne peut y répondre qu'en proposant parmi les structures possibles celle qui semble convenir le mieux.

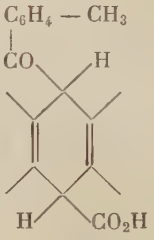
Connaissant l'action énolisante des alcalis sur les produits de départ, la première idée qui vient à l'esprit est celle d'une isomérie « cis-trans » ; le passage des configurations cis initiales (III) et (XIX) aux configurations trans (XX) et (XXI) se faisant par l'intermédiaire des formes énoliques. Encore qu'aucun argument ne permette de rejeter catégoriquement cette hypothèse, plusieurs faits militent contre elle. Ce sont en particulier les difficultés de préparation du chlorure de l'acide isomérisé et le facile retour de cet acide à l'acide (III) d'une part, le comportement aux alcalis du produit d'isomérisation de la dicétone d'autre part. Ces faits m'ont conduit à envisager pour l'acide isomérisé, la structure (XXII) qui enfait un tautomère cyclique de l'acide primitif (III) comme l'hydroxy-4 butène-2 olide (XXIII) est le tautomère cyclique de l'acide formyl-3

acrylique (XXIV). La facilité de formation de cette structure s'expliquerait par la stabilité du cycle réalisé et par la tendance à l'hydratation du carbonyle résultant de la présence en α des deux noyaux benzéniques appartenant au système dihydroanthracénique. Il faudrait par suite admettre que le produit d'isomérisation de la dicétone, de structure (XXVII), provient d'une transposition d'un type nouveau mais dont l'existence ne semble pas inconcevable *a priori*, étant donnée la proximité relative des deux atomes de carbone respectivement reliés aux deux sommets méso du cycle.

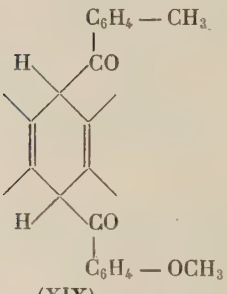
L'étude ultérieure de ces produits que je me propose d'entreprendre jugera de la valeur de cette hypothèse.



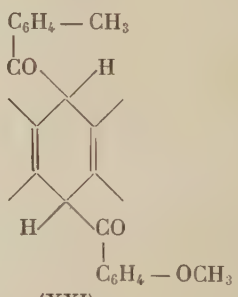
(III)



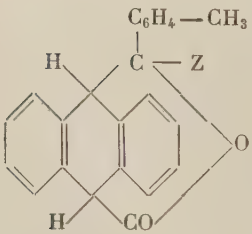
(XX)



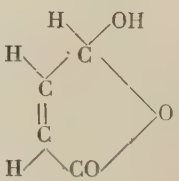
(XIX)



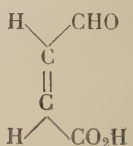
(XXI)



Z = — OH (XXII)
— OCH_3 (XXV)
— Cl (XXVI)
— C_6H_4 — OCH_3 (XXVII)



(XXIII)



(XXIV)

Partie expérimentale.

A. — Isomérisation de l'acide *p*.toluyl-9 dihydro-9.10 anthracènecarboxylique-10 cis (III) : isomère de F. inst. = 209-210°, $C_{23}H_{18}O_3$

On dissout 0,5 g. d'acide (III) dans 60 cm³ de soude aqueuse N. Au contact de la solution les cristaux d'acide se rassemblent en masses amorphes visqueuses qui disparaissent lentement tandis qu'il se développe une coloration jaune. Avant que la dissolution ne soit achevée, on observe la précipitation massive de cristaux incolores. On agite quelques minutes (15 au maximum) et constate que les masses visqueuses ont complètement disparu. On acidifie alors par HCl : la coloration jaune s'efface, il se forme un précipité blanc floconneux qu'on sépare par essorage. Après une recristallisation dans le benzène (Rt en 1er jet : 75 o/o), F. inst. = 209°-210°. En mélange avec l'acide de départ (F. = 251°-252°), on n'observe pas de dépression, mais un point de fusion intermédiaire pas très net vers 226°-228°.

Par un chauffage de quelques minutes à une température égale ou supérieure à 150°, l'acide fondant à 209°-210° redonne l'acide (III) en s'altérant faiblement. La même transformation a été constatée par chauffage avec HCl concentré dans des conditions identiques à celles de l'hydrolyse acide des céto-esters (IV).

De même que l'acide (III), l'acide fondant à 203°-210° se dissout difficilement dans le CO_3NaH 10 o/o d'où on le récupère inchangé par acidification. Dans les solutions alcalines plus concentrées, les deux acides se dégradent de la même manière (voir chap. III, § 3).

Anal. : Calc. o/o pour $C_{23}H_{18}O_3$: C, 80,68 ; H, 5,30. — Tr. : C, 80,9 ; H, 5,1.

Chlorure d'acide : $C_{23}H_{17}O_2Cl$. — L'acide de constitution inconnue obtenu par isomérisation se dissout par quelques minutes de chauffage au reflux du chlorure de thionyle, mais contrairement à ce qui se passe avec les céto-acides (I), le produit obtenu est un mélange d'acide de départ et d'un produit très soluble dans l'éther, vraisemblablement le dérivé chloré correspondant. Il semble difficile d'obtenir une transformation complète et ce chlorure n'a pas encore été isolé à l'état pur. Pour étudier ses réactions, j'utilisai le mélange préparé comme il est indiqué ci-dessus après simple lavage.

Ether méthylique : $C_{24}H_{20}O_3$. — On chauffe 0,2 g. de ce mélange dans 2 cm³ d'alcool méthylique additionnés de 10 gouttes de pyridine. La dissolution est rapide. Lorsqu'elle est terminée, on traite

par HCl 10 o/o et extrait à l'éther. Par extractions répétées au CO_3NaH 10 o/o on sépare une portion d'acide fondant à 209°-210° (50 o/o). La solution neutre contient un produit très soluble dans l'éther, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool méthylique, F. inst. = 139°-140°.

Ce produit est un isomère du *p*.tolylcéto-ester méthylique (III, R = CH_3, Ar = $C_6H_4 - CH_3$).

Anal. : Calc. o/o pour $C_{24}H_{20}O_3$: C, 80,87 ; H, 5,66. — Tr. : C, 80,9 ; H, 5,5.

B. — Isomérisation du *p*.toluyl-9 *p*.anisoyl-10 dihydro-9.10 anthracène cis (XIX) : isomère de F. inst. = 261-262°, $C_{30}H_{24}O_3$

On ajoute 0,1 g. de dicétone à 4 cm^3 de potasse méthylique moléculaire. Le produit se dissout peu à peu tandis que la solution vire au jaune puis à l'orangé. Avant que la dissolution ne soit totale, on constate la formation d'un produit peu soluble qui précipite. Lorsque cette reprécipitation est terminée, ce qui demande quelques minutes (15 au maximum), on sépare l'insoluble qu'on lave à l'alcool méthylique et à l'éther (Rt 95 o/o). La purification se fait par cristallisation dans le benzène. On obtient des cristaux incolores. F. inst. = 261°-262°.

Anal. : Calc. o/o pour $C_{30}H_{24}O_3$: C, 83,30 ; H, 5,59. — Tr. : C, 83,3 ; H, 5,7.

C. — Liaison entre les deux isoméries précédentes

Le chlorure d'acide impur préparé en A est condensé sur l'anisole en présence de $AlCl_3$ selon la technique décrite pour la préparation des dicétones (voir chap. II, II[e] partie). Après traitement, on sépare une portion d'acide fondant à 209°-210° par extractions répétées au CO_3NaH ; de la solution neutre, on retire un produit incolore, F. inst. = 261°-262° (Rt 40 o/o), qu'on identifie par l'épreuve du mélange avec le produit d'isomérisation de la dicétone obtenue en B.

CHAPITRE III (*)

DIVERS MODES DE DÉGRADATION DES DÉRIVÉS DES ACIDES DIHYDROANTHRACÈNEMÉSOCARBOXYLIQUES

Les réactions inattendues rencontrées au cours des préparations présentées aux chapitres I et II résultent d'une sensibilité particulière des dérivés étudiés à certaines actions chimiques. Cette sensibilité

(*) La numérotation des formules recommence à chaque chapitre, tandis que la numérotation des références continue (les voir à la fin du chapitre III).

révèle une instabilité de structure qui me paraît tenir à deux causes :

1° A une fragilité anormale de la liaison unissant la fonction carbonylée au reste de la molécule par suite de la présence sur le carbone qui porte la fonction des deux noyaux benzéniques appartenant au système dihydroanthracénique. Elle se traduira par une coupure facile de cette liaison et l'on verra qu'il en est de même chaque fois qu'on trouve en α d'un carbonyle des groupements à effet identique.

2° Au caractère dihydroanthracénique de cette structure. Les dérivés dihydroanthracéniques ont en effet une tendance marquée à se transformer en dérivés anthracéniques par expulsion de substituants méso. Pour s'en convaincre, il suffit d'un rapide examen de la littérature chimique et en particulier des travaux étendus que E. de Barry-Barnett, J. W. Cook et leurs collaborateurs ont consacrés à cette question. Nombreux sont les cas où des atomes ou groupes d'atomes fixés aux carbones méso se rassemblent pour donner naissance à des molécules simples : eau, hydracides, NO_2H, etc., qui s'éliminent, tandis que la structure anthracénique se rétablit.

Suivant les circonstances, les effets de ces deux causes d'instabilité pourront se superposer comme dans la décomposition qui sera examinée tout d'abord, ou se manifester isolément, comme dans la déshydrogénation et la dégradation par les alcalis dont on discutera ensuite.

§ I. — La décomposition.

Elle est la conséquence d'un relâchement des forces de liaison interatomiques provoqué soit par l'élévation de température, soit par la mise en contact avec des catalyseurs à action dislocante dont le type est le chlorure d'aluminium.

J'étudierai successivement les deux cas :

A. — La décomposition thermique

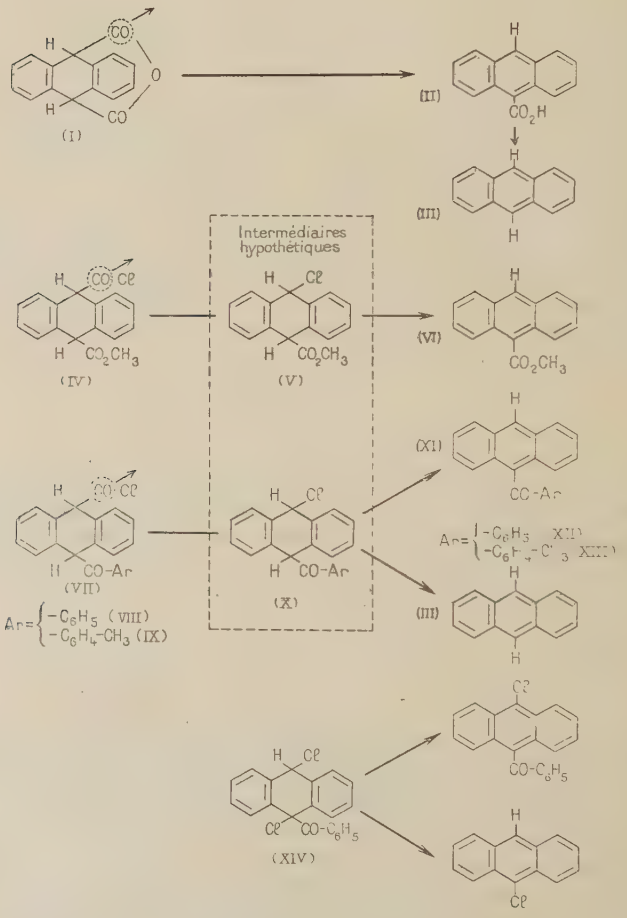
Les acides dihydro-9.10 anthracènedicarboxyliques-9.10 ne se décomposent qu'à température élevée. Par chauffage prolongé sous vide à 310°, ils se décarboxylent partiellement ; l'isomère trans, F. = 380°, libérant plus de CO_2 (1,1 mol.) que l'isomère cis, F. = 283° (0,35 mol.).

L'anhydride correspondant (I) est de même remarquablement résistant ; il peut, en effet, sublimer sans altération par chauffage sous vide vers 150°. Toutefois vers 180°, il se produit une décomposition notable, qui devient très importante au voisinage du point de fusion (233°-234°). Le gaz qui se dégage, en quantité d'autant plus grande que la décomposition est plus poussée (jusqu'à 60 o/o

de la quantité calculée pour la libération de 2 molécules de gaz par molécule d'anhydride), est un mélange de CO et de CO_2, toujours beaucoup plus riche en CO (65 à 80 o/o) qu'en CO_2 (15 à 30 o/o). Dans le résidu décomposé, on trouve des quantités notables d'anthracène et d'acide anthracènemonocarboxylique-9 (II).

Ces résultats montrent que l'anhydride se décompose par la cha-

Tableau II



leur en perdant une molécule de CO et en donnant naissance à l'acide anthracènemonocarboxylique-9 (II), lequel se décarboxyle ensuite plus ou moins profondément, sous l'effet du chauffage, en anthracène (III).

Une telle décomposition par perte de CO se retrouve plus frappante encore chez les chlorures d'acides mixtes dérivés de l'anhydride. C'est ainsi que le chlorure ester méthylique (IV) se décompose tumultueusement à la fusion ; il libère CO et HCl en quantités moléculaires et se transforme, par suite, en ester méthylique de l'acide anthracènemonocarboxylique-9 (VI), qu'on recueille à l'état pur en quantité théorique.

Les chlorures d'acides cétoniques (VII), décrits au chapitre II, se décomposent de même brutalement à la fusion en dégageant CO (1 mol.) et HCl, mais dans ce cas il y a un déficit en HCl qui s'explique par la présence à côté de la cétone anthracénique attendue (XI), d'anthracène (III) et de chlorure de benzoyle ou de *p*.toluyle.

Tout se passe comme si, la molécule de CO s'éliminant la première, l'atome de chlore isolé se rapprochait ensuite du reste de la molécule pour former un intermédiaire dihydroanthracénique instable, (V) ou (X), qui se réarrangerait pour son propre compte en suivant les règles communes à cette série. La facilité et le sens du réarrangement dépendent de la nature des groupes substituants, de l'affinité qu'ont les groupes en 9 pour les groupes en 10 et de leurs positions relatives dans l'espace ; on conçoit alors que, dans le cas des chlorures esters, l'intermédiaire dihydroanthracénique (V) se réarrange uniquement par perte d'HCl, tandis que, dans le cas des céto-chlorures, l'intermédiaire (X) puisse en outre éliminer les restes aroyles avec l'atome de Cl situé en position cis pour former du chlorure d'acide et de l'anthracène, suivant un mécanisme analogue à celui trouvé par Cook (16) dans la décomposition thermique de la dichloro-9.10 dihydro-9.10 anthraphénone (XIV) (voir tableau II). Le deuxième mode de réarrangement n'intervient d'ailleurs que dans une proportion de 25 à 30 o/o et comme il aboutit à deux produits dont l'un est volatil : le chlorure d'aroyle, et l'autre facilement sublimable sous vide : l'anthracène, on recueille les cétones anthracéniques pures avec des rendements notables (70 à 75 o/o).

J'ai ainsi obtenu l'anthraphénone (XII), déjà décrite par plusieurs auteurs (16) et son homologue : le *p*.toluyl-9 anthracène ou anthratoluone (XIII), inconnu jusqu'à présent. Ces cétones, qui sont complètement hydrolysées par une courte ébullition avec SO_4H_2 dans l'acide acétique, nous fournissent une nouvelle possibilité de vérification de la position des substituants situés sur l'aryle du céto-acide.

Partie expérimentale.

Les produits étaient décomposés par chauffage dans le vide d'une chute à mercure ce qui permettait de recueillir et d'analyser les gaz dégagés. Etant donné le caractère anthracénique des produits formés,

tous les traitements ultérieurs étaient effectués à l'abri de la lumière solaire.

Décomposition thermique des acides dihydro-9.10 anthracènedicarboxyliques-9.10. — Les résultats en sont présentés dans le tableau III. Les résidus de décomposition n'ont pas été examinés.

TABLEAU III. — *Décomposition thermique des acides dihydro-9.10 anthracènedicarboxyliques-9.10.*

Nature de l'acide	Prise d'essai	Température de décomposition	Volume des gaz dégagés	Volume de CO_2 dégagé	Proportion de CO_2 dégagé	
					en o/o du vol. total	en mol.
Isomère cis. F. = 283°	0,081 g.	310°	2,95 cm³	2,35 cm³	80	0,35
Isomère trans. F. = 380°	0 034 g	310°	3,65 cm³	3,10 cm³	85	1,1

Décomposition thermique de l'anhydride dihydro-9.10 anthracènedicarboxylique-9.10 (I). — Quatre essais de décomposition de l'anhydride (F. inst. = 233°-234°) ont été faits. Dans les essais I et II, on provoquait une décomposition lente par chauffage au-dessous du point de fusion ; dans les essais III et IV, on réalisait une décomposition rapide et terminait par un chauffage à 320° pour la rendre la plus complète possible.

J'ai rassemblé dans le tableau IV les résultats de l'examen des dégagements gazeux.

Après le chauffage, on recueillait une portion solide sublimée importante tandis qu'il restait un résidu noirâtre au fond du tube à décomposition.

La portion sublimée un peu résineuse était reprise à l'éther. On en séparait par extractions au CO_3Na_2 10 o/o un acide en cristaux jaunes, fondant après purification à 214° (décomposition), qui se révélait identique à l'acide anthracènemonocarboxylique-9, $C_{15}H_{10}O_2$ (II), F. inst. = 216° (décomposition), préparé par carbonatation du bromure d'anthryl-9 magnésium, selon le procédé de Bachmann et Klœtzel (17). La partie neutre restante était un mélange d'anhydride de départ en aiguilles incolores, peu solubles (F. inst. = 233°-234°) et d'anthracène en cristaux losangiques, incolores, plus solubles

TABLEAU IV. — *Décomposition thermique de l'anhydride* (I).

Prise d'essai	Température de décomposition	Volume des gaz dégagés	Volume de CO dégagé	Proportion de CO dégagé		Volume de CO_2 dégagé	Proportion de CO_2 dégagé		N° de l'essai
				en o/o du vol. total	en mol.		en o/o du vol. total	en mol.	
0,063 g.	180°	4,7 cm³	3,7 cm³	79	0,65	0,7 cm³	15	0,12	I
0,057 g.	180°	4,9 cm³	3,3 cm³	67	0,65	1,6 cm³	33	0,31	II
0,100 g	240°	10,5 cm³	5,5 cm³	52	0,61	5 cm³	48	0,56	III
0,100 g.	240°	10,8 cm³	7,6 cm³	70	0,85	2,7 cm³	25	0,30	IV

TABLEAU V. — *Décomposition thermique du chlorure ester méthylique* (IV) *et du* p.*tolylcéto chlorure* (IX).

Nature du produit	Prise d'essai	Température de décomposition	Volume des gaz dégagés	Volume de CO dégagé	Proportion de CO dégagé		Volume d'HCl dégagé	Proportion d'HCl dégagé	
					en o/o du vol. total	en mol.		en o/o du vol. total	en mol.
Chlorure ester méthylique (IV)	0,213 g.	130°-150°	31 cm³	15,5 cm³	50	0,95	14 5 cm³	47	0,89
p.tolylcéto-chlorure (IX)	0,231 g.	150°-170°	21 cm³	13,9 cm³	66	0,97	6,8 cm³	32	0,47

(F. inst. = 216°-217°). Ces deux produits furent identifiés par comparaison avec des échantillons de référence.

La sublimation partielle de l'anhydride avant décomposition est la raison pour laquelle on ne recueille pas le CO en quantité moléculaire (pour cela, il faudrait opérer en tube scellé). D'autre part, l'acide anthracènemonocarboxylique-9 étant également facilement sublimable, ne se décompose que partiellement en CO_2, anthracène et résines. Au cours de l'essai III, on augmentait le pourcentage d'acide décarboxylé en produisant une décomposition ultérieure du sublimat.

Décomposition thermique du chlorure ester méthylique (IV). — Un échantillon de chlorure ester méthylique (0,2 g.) se décomposait, en bouillonnant, au voisinage du point de fusion (F. = 117°-118°) en libérant les quantités sensiblement moléculaires de CO et HCl (voir tableau V) (Il y a toujours une faible perte en HCl due à une certaine humidité du mercure de la chute).

Après le départ des gaz, il restait dans le tube à décomposition 0,170 g. d'une huile jaune orangé qui cristallisait spontanément par refroidissement (Rt 99,5 o/o). Ce produit se présente en cristaux jaunes qu'on recristallise dans l'alcool, F. inst. = 113°. C'est l'ester méthylique de l'acide anthracènemonocarboxylique-9, $C_{16}H_{12}O_2$ (VI), déjà décrit par Behla (8), avec F. = 111°.

Décomposition thermique des céto-chlorures d'acide (VII). — Avec les deux céto-chlorures d'acide décrits au chapitre II on observait de même une décomposition tumultueuse au voisinage du point de fusion. Il se dégageait un mélange de CO et HCl (L'analyse en a été faite dans le cas du *p*.tolylcéto-chlorure, voir tableau V). On recueillait en outre dans le piège une partie volatile à odeur piquante de chlorure d'acide. Le tube à décomposition contenait :

1° une partie sublimée en gros cristaux blancs qui, après lavage à l'éther, fondaient à 215°-216°. On les identifiait par l'épreuve du mélange avec de l'anthracène de synthèse (F. = 217°-218°). Rt 25 à 30 o/o ;

2° une huile jaune orangé qui cristallisait facilement (Rt 70 à 75 o/o). Le constituant de cette portion était :

a) l'*anthraphénone*, $C_{21}H_{14}O$ (XII), dans le cas du phénylcéto-chlorure (VIII), cristaux jaunes, très solubles dans l'éther et l'alcool, qui, après cristallisation en acide acétique, fondaient instantanément à 147°-148°. Ce corps est identique à l'anthraphénone décrite par Cook (16), avec F. = 148° ;

b) l'*anthratoluone*, ou *p*.toluyl-9 anthracène, $C_{22}H_{16}O$ (XIII), dans le cas du *p*.tolylcéto-chlorure (IX), cristaux également jaune pâle, très solubles dans l'éther et l'alcool, qu'on purifiait par cristallisation en acide acétique. F. inst. = 191°-192° (On notait

parfois un premier point de fusion avec recristallisation sur bloc à 184°-185°).

Ce composé, qui n'avait pas encore été décrit, développe, comme l'anthraphénone, une coloration bleue fugitive dans SO_4H_2.

Anal. : Calc. o/o : C, 89,16 ; H, 5,44. — Tr. : C, 88,7 ; H, 5,2.

Parmi les réactions de ce genre, la décomposition thermique des chlorures esters et des céto-chlorures est remarquable, car elle ne donne pratiquement pas de résines.

B. — La décomposition par le chlorure d'aluminium

L'étude bibliographique des synthèses de Friedel et Crafts a conduit G. Kranzlein (18) à remarquer que le chlorure d'aluminium permet d'effectuer, à la température ordinaire, des réactions qui son fréquemment possibles sans chlorure d'aluminium, mais seulement à haute température. Cette similitude d'action du catalyseur de Friedel-Crafts et de l'élévation de température laissait prévoir pour les dérivés des acides mésodihydroanthracènecarboxyliques, très facilement décomposables par la chaleur, une certaine sensibilité au chlorure d'aluminium.

On a vu, au cours des deux précédents chapitres, que cette sensibilité constitua, en fait, la principale difficulté du travail et c'est ce qui m'a incité à entreprendre l'étude spéciale de l'action décomposante du chlorure d'aluminium dont l'exposé va suivre.

Pour aller du plus simple au plus complexe, je présenterai en premier lieu, la décomposition par le chlorure d'aluminium en l'absence de tout réactif condensable et je discuterai ensuite l'action de ce catalyseur en présence d'un réactif aromatique apte à se condenser.

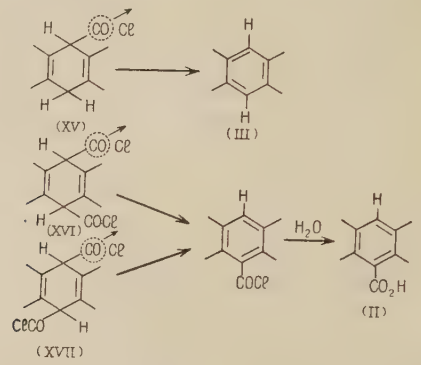
Premier cas. — *Décomposition en l'absence de tout dérivé condensable.*

On se mettait à l'abri de toute réaction accessoire du solvant en opérant dans le sulfure de carbone.

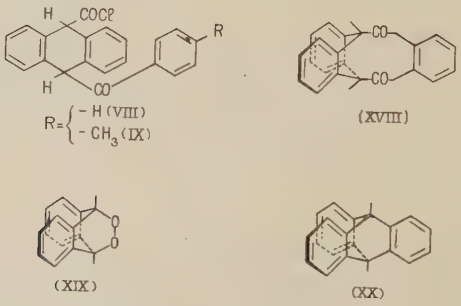
Dans tous les cas, il se produit à froid, dès l'introduction du catalyseur, une vive réaction avec dégagement d'oxyde de carbone et les résultats de cette décomposition se rapprochent beaucoup de ceux de la décomposition thermique.

Les diacides ne sont pas touchés, mais l'anhydride (I) se décompose en acide anthracènemonocarboxylique-9 (II) et anthracène. Le chlorure ester méthylique (IV) conduit, par perte de CO et d'HCl, à l'ester méthylique de l'acide anthracènemonocarboxylique-9 (VI), mais le produit est obtenu moins pur que par décomposition thermique.

La réaction a été étendue au chlorure de l'acide dihydro-9.10 anthracènemonocarboxylique-9 (XV), qui donne de l'anthracène assez impur. De même les dichlorures des acides dicarboxyliques cis (XVI) et trans (XVII) aboutissent tous les deux à l'acide anthra-



cènemonocarboxylique-9 (II). Le produit est recueilli très pur avec des rendements élevés (90 o/o) et, par suite, cette transformation constitue une méthode avantageuse de préparation de l'acide (II) quand on dispose des acides dihydro-9.10 anthracènedicarboxyliques-9.10, car on peut partir du mélange des isomères non séparés. Dans le cas des céto-chlorures d'acide (VII) l'action du chlorure d'aluminium en CS_2 pouvait, *a priori*, conduire par cyclisation transannulaire à des corps du type (XVIII), qui auraient constitué une



nouvelle classe de composés tricycliques apparentés à l'anthracène à côté de l'anhydride (I), des photooxydes (XIX) et des produits formés par addition diénique sur l'anthracène lui-même comme le triptycène de Bartlett (XX) (19). Dans les corps du type (XVIII) les sommets méso se trouveraient reliés par un cycle plus étendu que dans les autres composés endocycliques de l'anthracène, mais on vérifie sur les modèles qu'aucune tension excessive ne s'oppose à l'existence

d'une telle structure. C'est en réalité la grande sensibilité des céto-chlorures à l'action dislocante du chlorure d'aluminium qui empêche cette cyclisation de se produire, tout au moins dans les deux cas étudiés.

En présence de chlorure d'aluminium le phénylcéto-chlorure (VIII) donne de l'anthraphénone (XII) et du dibenzoyl-9.10 anthracène en faible quantité, vraisemblablement formé par acylation secondaire de (XII). Le *p*.tolylcéto-chlorure (IX) conduit au *p*.toluyl-9 anthracène (XIII) et à un corps inconnu à haut point de fusion, mais ce dernier se forme avec des rendements si faibles (5 o/o au maximum) que l'étude n'en a pas été entreprise.

La décomposition des céto-chlorures rendait la cyclisation envisagée trop problématique pour qu'on s'y attardât longuement. Toutefois, avant d'y renoncer définitivement, j'ai voulu m'assurer qu'elle ne se produisait pas plus facilement avec les céto-acides correspondants. J'ai par suite effectué quelques essais de cyclisation du *p*.tolylcéto-acide par l'acide sulfurique. En fait, la réaction aboutit à une décomposition du même genre que celle observée sur les céto-chlorures et l'on ne recueille que de l'acide *p*-toluique provenant de la coupure du *p*.toluyl-9 anthracène (XIII) formé intermédiairement.

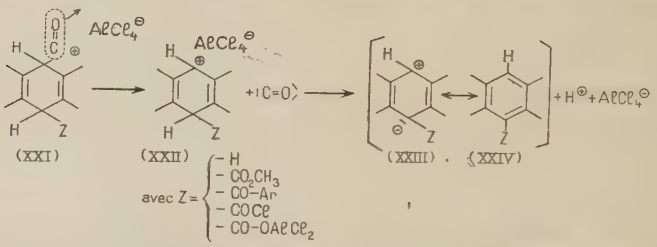
La catalyse de la décomposition des dérivés des acides mésodihydroanthracènecarboxyliques n'est pas spéciale au chlorure d'aluminium. J'ai en effet constaté que deux autres chlorures métalliques anhydres, $TiCl_4$ et $SnCl_4$, fréquemment utilisés comme catalyseurs dans les synthèses de Friedel et Crafts, agissaient dans le même sens, mais les réactions qu'ils donnent sont beaucoup moins nettes, en particulier, on n'observe jamais de dégagement rapide de CO. Le tétrachlorure de titane, le plus actif, décompose à froid le dichlorure cis (XVI) en acide anthracènemonocarboxylique-9 (II), mais la réaction n'est pas instantanée. Le tétrachlorure d'étain est beaucoup moins actif, il ne provoque pas de décomposition à température ordinaire, cependant par chauffage prolongé au reflux du CS_2, on obtient à partir du *p*.tolylcéto-chlorure (IX) des quantités notables de *p*.toluyl-9 anthracène (XIII). Contrairement à ce qui se passe avec $AlCl_3$, il n'apparaît pas de produit à haut point de fusion au cours de cette décomposition.

L'émission d'oxyde de carbone par le réactif de Friedel et Crafts sur les chlorures et anhydrides d'acides n'a été qu'assez rarement signalée et les exemples décrits font l'effet de phénomènes plutôt exceptionnels, eu égard à la multitude de travaux appliquant la célèbre réaction suivant son cours normal. Parmi ces exemples, la décomposition du chlorure de pivalyle, $(CH_3)_3C-COCl$, en isobutène, $CH_2=C(CH_3)_2$, observée par Bœseken (20), paraît à rapprocher tout spécialement de mes observations, car il se produit là également un départ de CO et HCl.

On remarque dans ce dernier exemple l'absence d'hydrogène en α par rapport au carboxyle. Lorsque les substituants α sont des restes hydrocarbonés aliphatiques, il semble que ce soit une condition nécessaire à la scission ; c'est du moins ce qui ressort des indications de Desfontaines (21) et surtout de Rothstein et Saboor (22). Les décompositions que j'ai observées, elles, ont lieu avec une remarquable facilité, malgré un hydrogène en α ; en cela elles ne constituent pas une exception car le chlorure d'aluminium provoque de même la décomposition du chlorure de diphénylacétyle, $(C_6H_5)_2CH-COCl$ (23) et celle du chlorure de dichloracétyle $CHCl_2-COCl$ (20), lequel se transforme ainsi en chloroforme.

En résumé, le facteur déterminant de toutes ces décompositions paraît être la fragilité de la liaison unissant le carboxyle au reste de la molécule. On peut supposer que le départ de CO aboutit à la formation transitoire d'une structure carbénium, qui évolue ensuite pour son propre compte suivant les circonstances. La fragilité de la liaison C — CO serait provoquée par l'accumulation, sur le carbone α, de substituants favorisant l'apparition d'une telle structure.

Dans le cas qui nous occupe, le composé d'addition (XXI) du chlorure d'aluminium au chlorure d'acide perdrait CO pour donner



l'ion carbénium (XXII) ; cet ion carbénium conduirait ensuite, par perte d'un proton, à l'ion dipolaire (XXIII) qui n'est autre qu'une des formes limites du composé anthracénique final (XXIV).

Deuxième cas. — *Décomposition en présence d'un dérivé aromatique insuffisamment réactif pour se condenser.*

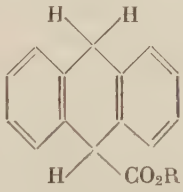
Si l'on opère dans un solvant susceptible de se condenser sur le dérivé étudié sous l'influence du chlorure d'aluminium, on aboutit aux résultats exposés aux chapitres I et II et qui se ramènent à deux cas suivant l'aptitude du solvant à la condensation.

Lorsque le réactif aromatique, utilisé comme solvant, présente une certaine tendance à la condensation, il se produit une véritable inhibition de la destruction du complexe binaire formé par union du $AlCl_3$ et du chlorure d'acide, la condensation se déroule alors de la manière habituelle (voir chap. I[er]). Cet effet de stabilisation me paraît lié au mécanisme de la condensation de Friedel et Crafts. Sans vouloir en

donner une interprétation absolue, on peut y voir une nouvelle preuve de la formation préalable d'un complexe ternaire réunissant au sel d'aluminium les deux participants à la réaction, complexe dont l'évolution ultérieure conduirait au produit de réaction normal.

Pour s'opposer ainsi à la destruction, le composé aromatique doit être d'autant plus réactif que le dérivé étudié (anhydride ou chlorure d'acide) est lui-même plus fragile ou moins réactif ; en particulier, l'anisole convient pour tous les chlorures d'acides étudiés, tandis que le toluène se révèle insuffisamment réactif pour stopper complètement la destruction des céto-chlorures (VII).

Lorsque le réactif aromatique n'a que peu de tendance à se condenser, la réaction normale est concurrencée plus ou moins fortement par la destruction ; elle se trouve même totalement supprimée avec le benzène. Mais alors, dans ce cas, les décompositions changent de caractère par rapport aux décompositions simples sans réactif aromatique : il y a bien dégagement de CO, comme en CS_2, mais il se produit en même temps une hydrogénation, réaction bien inattendue dans ces conditions. On recueille en effet à partir de l'anhydride (I), l'acide dihydro-9.10 anthracènemonocarboxylique-9 (XXV). Le chlorure ester méthylique (IV) donne de la même façon l'ester méthylique de l'acide dihydrogéné (XXVI).



$$R = \begin{cases} -H & (XXV) \\ -CH_3 & (XXVI) \end{cases}$$

A vrai dire l'observation n'est pas unique et l'on en connaît quelques exemples, d'ailleurs plutôt rares. En particulier, plusieurs auteurs (24) ont signalé que le chloroforme par condensation sur le benzène donne des quantités souvent importantes de diphénylméthane, à côté du triphénylméthane, produit de condensation normal.

Dans le cas présent, le fait que les produits hydrogénés (XXV) et (XXVI) n'apparaissent qu'en présence d'un réactif aromatique, permet de penser que l'hydrogénation se fait aux dépens de ce dernier. On sait que le chlorure d'aluminium peut provoquer à haute température une déshydrogénation intermoléculaire du benzène aboutissant à la formation de cycles plus condensés tels que le diphényle. C'est peut-être un mécanisme de ce genre qui intervient ici, mais je ne puis l'affirmer n'ayant pas recherché ce que devenaient les molécules déshydrogénées.

Partie expérimentale.

Je ne présenterai ici que les résultats relatifs à la décomposition en l'absence de réactif condensable ; pour ceux qui se rapportent au deuxième cas, on se reportera à la partie expérimentale du chapitre I, § 1.

1° *Etude des produits formés.*

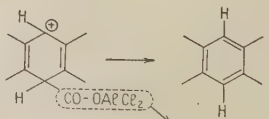
On utilisait dans tous les cas le mode opératoire décrit ci-dessous : A 1 g. de $AlCl_3$ fraîchement sublimé et pulvérisé en suspension dans 8 cm^3 de CS_2 sec, agités mécaniquement, on ajoute par petites portions 0,2 g. du dérivé étudié. On poursuit l'agitation 2 heures à froid puis traite parmi un mélange glace — HCl dilué. La partie acide est ensuite séparée de la partie neutre par extractions au CO_3Na_2 10 o/o et reprise à l'éther après acidification. Il ne reste plus qu'à concentrer les solutions pour recueillir et examiner les produits formés.

Au cours des traitements, il est bon de se placer à l'abri de la lumière du jour pour éviter les phototransformations que ces produits peuvent subir.

Action du $AlCl_3$ *sur les acides dihydro-9.10 anthracènedicarboxylique-9.10.* — Aucune réaction ; on recueille les acides de départ inchangés dans la proportion de 97 o/o.

Décomposition de l'anhydride $C_{16}H_{10}O_3$ (I) *par le* $AlCl_3$. — Il se produit une réaction immédiate : le chlorure d'aluminium s'agglomère en masses brunes d'où partent des bulles de gaz ; la solution sulfocarbonique se colore en jaune orangé. Au bout de quelques minutes, le dégagement gazeux s'arrête, l'aspect ne change plus.

La partie acide séparée est constituée d'acide anthracènemonocarboxylique-9, $C_{15}H_{10}O_2$ (II), un peu impur, F. inst. = 212° (décomp.), qu'on identifie avec un échantillon préparé par synthèse, F. inst. = 216° (décomp.). Rendement 65 à 75 o/o. Dans la partie neutre, un peu résineuse, on isole de l'anthracène, F. inst. = 216°, identifié par son point de fusion mélangé. Rendement : 15 à 25 o/o. Le fait qu'on ne trouve pas d'anthracène dans tous les cas nous indique que ce dernier ne doit pas se former par décarboxylation de l'acide anthracènemonocarboxylique-9 sous l'influence du $AlCl_3$, mais plutôt par un mécanisme accessoire de réarrangement de l'ion carbénium intermédiaire (XXVII).



(XXVII) (III)

Décomposition du chlorure ester méthylique $C_{17}H_{13}O_3Cl$ (IV) *par le* $AlCl_3$. — On observe de même un rapide dégagement gazeux à froid ; on obtient une solution sulfocarbonique jaune à fluorescence verte.

Après traitement, on ne recueille qu'une portion neutre en cristaux jaunes qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool éthylique, F. inst. = 110°-111°. Ce sont des cristaux d'ester méthylique de l'acide anthracènemonocarboxylique-9, $C_{16}H_{12}O_2$ (VI), identiques à ceux obtenus par décomposition thermique. F. inst. = 113°. Rendement brut : 80 o/o.

Le $SnCl_4$ provoque la même décomposition mais par chauffage au reflux du benzène (voir chap. I[er]).

Décomposition du chlorure de l'acide dihydro-9.10 anthracène-monocarboxylique-9 $C_{15}H_{11}OCl$ (XV) *par le* $AlCl_3$. — Ce chlorure est préparé par action ménagée du chlorure de thionyle sur l'acide correspondant selon une technique voisine de celle donnée récemment par May et Mosettig (25), F. inst. = 57°-58° (décomp.).

Au cours de la préparation et de la purification de ce produit, on doit se méfier de sa transformation très facile, par chauffage, en anthracène par perte de CO et d'HCl.

Le chlorure d'aluminium provoque la même décomposition à la température ordinaire, en solution sulfocarbonique ; on recueille l'anthracène souillé de résines marron. Après purification en alcool éthylique ou benzène, F. inst. = 215°-216°. Rendement brut : 70 o/o environ.

Décomposition des dichlorures $C_{16}H_{10}O_2Cl_2$ *cis* (XVI) *et trans* (XVII) *par le* $AlCl_3$. — Ces produits étaient préparés selon la technique indiquée par J. Mathieu (1).

La réaction débute instantanément. Dès l'arrivée du produit au contact du catalyseur, l'ensemble prend une teinte rouge sang et l'on note un abondant dégagement gazeux. Par agitation prolongée, la coloration vire au brun.

Les deux isomères se comportent exactement de la même manière. Ils donnent de l'acide anthracènemonocarboxylique-9, $C_{15}H_{10}O_2$ (II), très pur avec des rendements variant de 85 à 95 o/o suivant les cas. Après cristallisation en benzène, F. inst. = 220° (décomp.).

Dans la portion neutre, résineuse, très faible (5 à 8 o/o), on trouve quelques cristaux à point de fusion plus élevé (250° env.), donnant une certaine quantité d'acide anthracènemonocarboxylique-9 par chauffage sous vide. Ils n'ont pas été étudiés plus longuement.

Action des autres chlorures métalliques. — Le dichlorure cis a été également soumis à l'action de deux autres chlorures métalliques anhydres. On opérait comme dans le cas du $AlCl_3$, en solution sulfo-

carbonique, avec un gros excès de catalyseur (10 à 12 mol.) par rapport au dichlorure (1 mol.).

a) *Avec* $TiCl_4$. — En traitant après 2 heures d'agitation à froid, on recueille de l'acide anthracènemonocarboxylique-9 (II) pur (rendement : 82 o/o) à côté d'une partie neutre un peu résineuse contenant quelques aiguilles d'anhydride (I).

b) *Avec* $SnCl_4$. — Pas de décomposition notable après 1 heure de chauffage au reflux du CS_2. On recueille de l'acide cis venant de l'hydrolyse du dichlorure, des résines neutres et un peu d'anhydride (I).

Nota. — L'obtention de petites quantités d'anhydride au cours de ces essais laisse supposer qu'il s'en forme un peu au cours de la préparation du dichlorure par action de $SOCl_2$ sur l'acide cis.

Décomposition des céto-chlorures (VII) *par le* $AlCl_3$. — On observe, comme dans les autres cas, des réactions violentes à température ordinaire avec vif dégagement gazeux et formation de composés aluminiques colorant les solutions en rouge très foncé.

a) *Avec le phénylcéto-chlorure* $C_{22}H_{15}O_2Cl$ (VIII). — On obtient une partie neutre, très résineuse, dans laquelle on distingue deux produits : l'un en cristaux très solubles, F = 147°, se révèle identique à l'anthraphénone (XII) obtenue par décomposition thermique ; l'autre très peu soluble, F = 312° est du dibenzoyl-9.10 anthracène. On le vérifie par l'épreuve du mélange avec un échantillon préparé par synthèse, F = 320° (16).

b) *Avec le* p.*tolylcéto-chlorure* $C_{23}H_{17}OCl$ (IX). — On recueille des cristaux de *p*.toluyl-9 anthracène (XIII), très souillés de résines, fondant après cristallisation en acide acétique à 191°-192°, seuls ou en mélange avec le produit préparé par décomposition thermique, à côté d'une faible portion insoluble (5 o/o environ) en cristaux incolores, qu'on purifie par cristallisation en benzène. F. inst. = 280°. L'importance de cette portion insoluble n'était pas accrue lorsqu'on réduisait la quantité de $AlCl_3$ utilisée (4 mol.) et le temps de réaction.

Action de $SnCl_4$. — Le *p*.tolylcéto-chlorure (IX) n'est pas attaqué à température ordinaire par le tétrachlorure d'étain en solution sulfocarbonique. La décomposition en *p*.toluyl-9 anthracène (XIII) se produit avec un rendement de 10 o/o par un chauffage de 8 heures au reflux du CS_2, avec un rendement de 50 o/o par un chauffage de même durée au reflux du benzène. On obtient un produit beaucoup plus pur qu'avec $AlCl_3$.

Décomposition du p.*tolylcéto-acide* $C_{23}H_{18}O_2$ *par l'acide sulfurique.* — Le *p*.tolylcéto-acide se dissout dans SO_4H_2 ($d = 1,83$) et développe une halochromie rouge foncé lorsqu'on conserve la solution à

température ordinaire. Après traitement par la glace pilée, on récupère le produit non transformé. Si l'on chauffe, la coloration vire au brun ; on observe un faible dégagement de bulles. Par traitement, on recueille une portion acide, en cristaux incolores, F. inst. = 176°-177° (sublim.), qu'on identifie par comparaison avec un échantillon d'acide *p*.toluique. Le noyau anthracénique passe vraisemblablement à l'état de dérivés sulfonés solubles.

L'acide sulfurique à 85 o/o ($d = 1,78$) donne une réaction identique.

2° *Etude des dégagements gazeux.*

Cette étude a été limitée aux cas de l'anhydride et des deux dichlorures. La technique utilisée était celle décrite au chapitre premier avec, comme solvant, le sulfure de carbone.

Les résultats des essais effectués sont groupés dans le tableau VI. Pour le CO les écarts, dus à la méthode, ne dépassent pas 10 o/o. Pour l'HCl les résultats obtenus sont plus incertains et par suite difficiles à interpréter.

Le traitement ultérieur du mélange réactionnel permettait de dresser un bilan complet de chaque opération.

Tableau VI

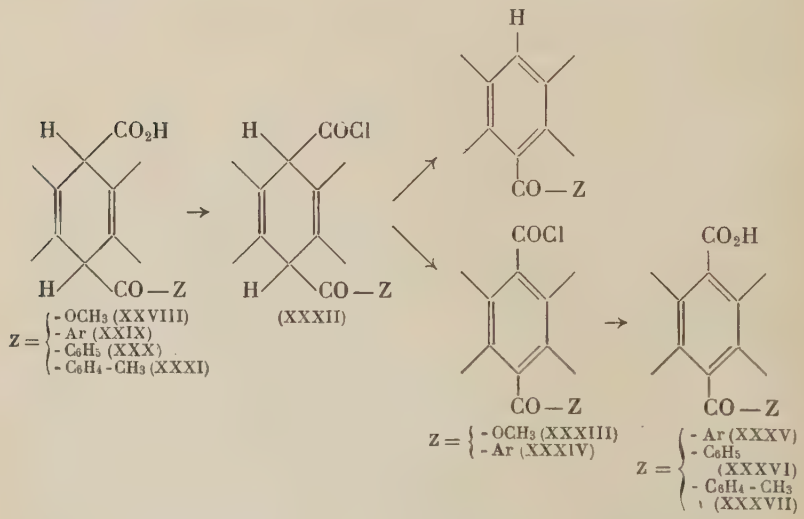
Nature du produit décomposé	Prise d'essai	Vol. d'HCl dégagé (en cm³)	Quantité de CO dégagé		Quantité de CO_2 dégagé		Quantité d'acide anthracène-carboxylique-9 recueilli		Quantité d'anthracène recueilli	
			en cm³	en mol.	en cm³	en mol.	en poids	en mol.	en poids	en mol.
Anhydride (I)	0,2 g.	2,1	14	0,78	0,9	0,05	0,136 g.	0,76	0,25 g.	0,18
Anhydride (I)	0,2 g.	2,4	14,1	0,79	0,4	0,02	0,123 g.	0,69	0,33 g.	0,23
Dichlorure cis (XVI)	0,195 g.	7,7	14,5	1	0	0	0,128 g.	0,90	0	0
Dichlorure trans (XVII)	0,197 g.	8,8	13,3	0,92	0	0	0,134 g.	0,93	0	0

§ II. — La déshydrogénation.

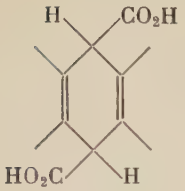
Ainsi qu'on vient de le voir dans la première partie de ce chapitre, l'action de la chaleur ou du chlorure d'aluminium en solution sulfocarbonique transforme les dérivés des acides dihydroanthracènecarboxyliques en dérivés anthracéniques par une dégradation qu'on peut considérer comme une « déformylation » (perte des éléments de l'acide formique : CO + HCl).

Le retour à la structure anthracénique est encore possible, par élimination des atomes d'hydrogène fixés en méso. Cette élimination semble même très facile car elle se produit d'une manière imprévue au cours des réactions avec divers dérivés dihydroanthracéniques.

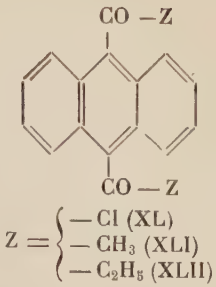
Il fallait par suite en tenir compte lorsqu'on désirait rester en série dihydrogénée et c'est ce qui m'a amené à l'étudier dans des réactions de deux sortes, qui vont être exposées ci-dessous.



La première sorte de réactions de déshydrogénation rencontrée au cours de ce travail est liée à l'observation de Mathieu (1) qu'une action prolongée de $SOCl_2$, en tube scellé à 130°, sur l'acide dihydro-9.10 anthracènedicarboxylique-9.10 trans (XXXVIII) conduit au dichlorure de l'acide anthracènedicarboxylique-9.10 (XL). J'ai reconnu que cette déshydrogénation se produisait facilement avec tous les acides de la série cis, par simple chauffage au reflux du chlorure de thionyle.


(XXXVIII)

(XXXIX)



Le diacide cis (XXXIX) donne évidemment le même dichlorure déshydrogéné (XL) que l'isomère trans ; les rendements sont très satisfaisants. La préparation du dichlorure (XL) se fera donc avantageusement à partir du mélange des isomères non séparés et l'on remarque que ce mélange présente l'intérêt de pouvoir conduire aussi facilement aux dérivés anthracéniques dicarboxylés-9.10 qu'aux dérivés monocarboxylés en 9 (voir chap. III, § 1, B).

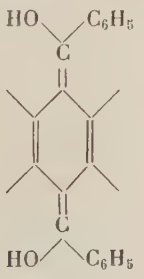
Dans le cas de l'acide ester méthylique (XXVIII), la fonction ester se trouve de plus partiellement attaquée par le chlorure de thionyle ; on recueille un mélange de chlorure ester (XXXIII) et de dichlorure (XL) anthracéniques.

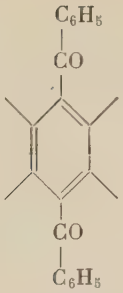
Avec les céto-acides (XXIX), la réaction aboutit aux céto-chlorures anthracéniques (XXXIV) assez impurs, mais par saponification, on passe aux céto-acides anthracéniques (XXXV), plus faciles à purifier. La déshydrogénation, réaction accessoire dont il fallait se garder lors de la préparation des chlorures d'acides hydrogénés (XXXII), en évitant toute action prolongée du chlorure de thionyle, a pu ainsi être utilisée pour obtenir des dérivés anthracéniques mixtes inconnus jusqu'à présent et qui paraissent difficilement accessibles autrement.

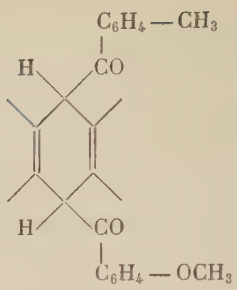
La seconde sorte de réactions de déshydrogénation a été observée sur les deux dibenzoyl-9.10 dihydro-9.10 anthracènes isomères : cis (XLIII) et trans (XLIV), qui en milieu alcalin se transforment très rapidement en dibenzoylanthracène (XLVI). Cook (2) avait d'ailleurs constaté la même transformation en essayant de préparer à partir de l'isomère trans (XLIV) le diacétate de la forme diénol (XLV).

(XLIII)

(XLIV)


(XLV)


(XLVI)


(XLVII)

Bien que la confirmation n'en ait pas été apportée par une contre-épreuve faite à l'abri de l'oxygène, il semble que cette déshydrogénation soit le résultat d'une autoxydation. Les alcalis provoquent en effet l'apparition de la forme tautomère diénol (XLV) qui doit être rapidement autoxydable, si l'on en juge par la facilité d'attaque d'un grand nombre de formes diénoliques par l'oxygène.

Il est curieux de remarquer qu'un dérivé du même type : le *p*.toluyl-9 *p*.anisoyl-10 dihydroanthracène cis (XLVII) subit par les alcalis une isomérisation quasi instantanée d'un type spécial, qui le soustrait à l'autoxydation. J'ai déjà attiré l'attention sur ce point au chapitre II.

Partie expérimentale.

A. — Déshydrogénations par le chlorure de thionyle

1° *Déshydrogénation de l'acide ester méthylique* $C_{17}H_{14}O_4$. — On chauffe l'acide ester méthylique (XXVIII) 5 heures au reflux du $SOCl_2$. Après refroidissement, on élimine le $SOCl_2$ sous vide et purifie le produit par lavages à l'éther et cristallisations dans l'oxyde de butyle. On obtient des cristaux jaunes F. inst. = 116°-118°. Selon toute probabilité, ces cristaux sont constitués d'un mélange de chlorure ester méthylique (XXXIII) et de dichlorure (XL) anthracéniques car ils réagissent sur l'alcool méthylique en présence de pyridine en donnant intégralement le diester méthylique (XLI), F. inst. = 180°-181°. (F. inst. d'après (26) = 180°-181°), tandis que l'alcool éthylique donne un nouveau mélange, mal défini, riche en diester éthylique (XLII), comme en témoigne l'élévation du point de fusion par addition de diester éthylique.

2° *Déshydrogénation des céto-acides.* — On chauffe 2 heures au reflux 0,5 g. de céto-acide (XXIX) dissous dans un excès de $SOCl_2$

pur (10 cm³). Lorsque la coloration qui se développe au sein du liquide demeure d'un jaune pas trop intense, la réaction se déroule d'une manière satisfaisante ; par contre, si elle vire à l'orangé de plus en plus foncé, le mélange réactionnel est très souillé et il devient très difficile d'en tirer un produit pur. Cette déviation possible de la réaction résulte vraisemblablement de l'action d'une impureté qui peut accompagner le chlorure de thionyle. La nature de cette impureté n'a pu être déterminée ; pour l'éliminer totalement, la distillation sur huile de lin est souvent insuffisante ; il faut la faire suivre d'une ou deux rectifications soignées.

Quand le chauffage est terminé, on chasse le $SOCl_2$ sous vide, puis hydrolyse la masse cristalline jaune obtenue par un reflux de 2 heures dans l'eau bouillante. On reprend le solide à l'éther et sépare la portion acide par extraction au CO_3NaH 10 o/o. Le précipité formé par acidification du bicarbonate est rassemblé dans l'éther, en concentrant cette solution éthérée, on recueille un résidu huileux, qui cristallise facilement en présence d'acide acétique. On lave à l'acide acétique, ce qui donne le céto-acide anthracénique (XXXV) brut avec un rendement de 60 o/o environ.

Les produits de ce type sont très solubles dans la plupart des solvants organiques où ils donnent des solutions non fluorescentes. On les purifiait par des cristallisations répétées dans l'acide acétique.

Acide benzoyl-9 anthracènecarboxylique-10 : $C_{22}H_{14}O_3$ (XXXVI). — Il se présente en cristaux jaunes ; après deux cristallisations dans l'acide acétique ; F. inst. = 218°-219° (décomp.).

Anal. : Calc. o/o : C, 80,96 ; H, 4,32. — Tr. : C, 80,8 ; H, 4,5.

Acide p.*toluyl-9 anthracènecarboxylique-10 :* $C_{23}H_{16}O_3$ (XXXVII). — Également en cristaux jaunes qu'on cristallise en acide acétique (Rt 75 o/o environ). F. inst. = 249°-241° (décomp.).

L'acide acétique a l'inconvénient de donner facilement des associations souvent très stables avec les corps qu'il sert à purifier. C'est vraisemblablement la raison pour laquelle on n'a pu obtenir une analyse satisfaisante de ce produit. Ceci est corroboré par le fait que les résultats de l'analyse se rapprochent des valeurs théoriques lorsqu'on élève la température de désolvatation. Le chauffage sous vide à 150° paraît insuffisant pour éliminer totalement l'acide acétique de cristallisation, mais on ne peut dépasser beaucoup cette température sans provoquer une altération sensible du produit. La constitution de celui-ci semble toutefois suffisamment établie par des raisons d'analogie.

Anal. : Calc. o/o pour $C_{23}H_{16}O_3$: C, 81,16 ; H, 4,74 ; pour $C_{23}H_{16}O_3$, CH_3CO_2H : C, 74,99 ; H, 5,04. — Tr. o/o après désolvatation 90°-100° : C : 78,6 ; H, 4,7 ; à 150° : C, 79,7 ; H, 4,9.

B. — Déshydrogénation par autoxydation

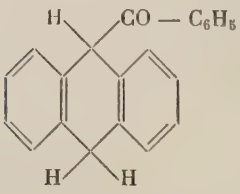
Le dibenzoyl-9.10 dihydro-9.10 anthracène cis (XLIII) dont la préparation est indiquée au chapitre II, se dissout facilement dans la potasse méthylique N en donnant une solution rouge orangé ; celle-ci laisse bientôt déposer par repos à l'air des cristaux très peu solubles qu'on identifiait par l'épreuve du mélange et l'halochromie rouge pourpre en solution sulfurique avec du dibenzoylanthracène de synthèse (XLVI), F. inst. = 320° (16). Cette autoxydation est très rapide et il ne semble pas se former, tout au moins en quantité notable, d'anthraquinone correspondant au mode d'autoxydation des céto-acides (voir § 3).

L'isomère trans (XLIV) décrit par Cook se comporte de même mais sa dissolution dans les alcalis est plus lente. On le met (0,04 g.) en suspension dans la potasse méthylique N (5 cm³) et agite en flacon bouché émeri avec des billes de verre. Après 30 minutes, le produit en suspension dans la solution est du dibenzoylanthracène.

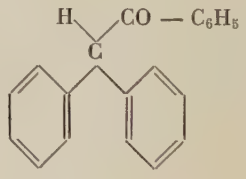
§ III. — La dégradation en milieu alcalin.

Les réactions présentées au chapitre II montrent la complexité du comportement aux alcalis des produits étudiés. Je me propose de donner maintenant quelques compléments sur les deux modes de dégradation qui ont été brièvement exposés à propos de l'hydrolyse alcaline des céto-esters.

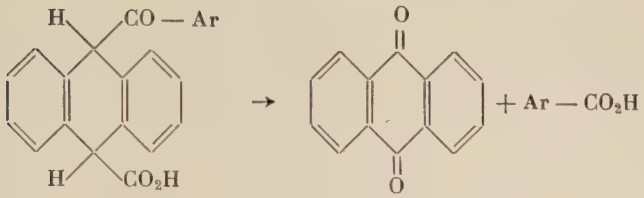
Sur la coupure du groupement cétonique, réaction classique, particulièrement facile dans le cas du phénylcéto-acide (XXX), j'ajouterai peu de chose sinon que Cook signale de même (2) une coupure chez la dihydroanthraphénone (XLVIII), et chez la phényldésoxybenzoïne (XLIX). Dans le cas du *p*.tolylcéto-acide (XXXI), l'isomérisation supprime la dégradation à la température ordinaire ; celle-ci se produit par chauffage dans les alcalis alcooliques.



(XLVIII)



(XLIX)



$$Ar = \begin{cases} -C_6H_5 \text{ (XXX)} \\ -C_6H_4-CH_3 \text{ (XXXI)} \end{cases}$$

Le deuxième mode de dégradation en milieu alcalin : l'autoxydation des céto-esters et des céto-acides, exige en revanche qu'on lui prête une attention spéciale par l'importance du rôle qu'il joue dans la chimie de ces dérivés. Il intervient, en effet, dès que l'on alcalinise sans se mettre à l'abri de l'air, ou bien au cours des condensations dans lesquelles il peut se former un sel métallique d'énol (Mg, Zn, etc.).

On observe une scission de la molécule avec production d'anthraquinone et d'acide $Ar-CO_2H$. La réaction est remarquable par sa netteté : on recueille l'anthraquinone directement pure avec un rendement presque quantitatif, tandis que l'acidification de la solution libère l'acide qu'on caractérise.

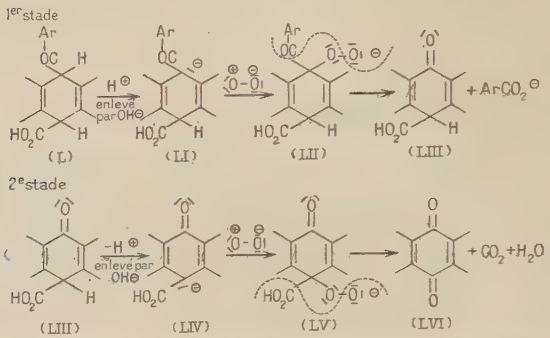
La dihydroanthraphénone (XLVIII), en solution dans la potasse méthylique N, subit une autoxydation, aboutissant aux mêmes résultats, ce qui n'avait pas encore été remarqué.

L'isomérisation du *p*.tolylcéto-acide (XXXI) dans la soude aqueuse le préserve de cette dégradation qui a toutefois été observée dans la potasse méthylique. Par contre, avec le phénylcéto-acide (XXX), l'autoxydation peut être étudiée en solution aqueuse ; on constate alors que sa vitesse dépend beaucoup du pH de la solution. En effet, la réaction, rapide dans la soude N (pH = 14), se trouve si ralentie dans le CO_3NaH en solution saturée (pH = 8,4) qu'on utilise avantageusement le passage dans ce milieu comme moyen de purification des céto-acides.

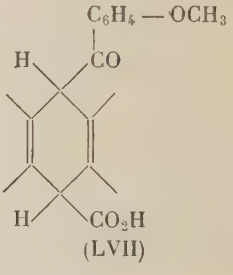
Les observations précédentes montrent que cette dégradation par autoxydation s'apparente étroitement à celles du benzoylfluorène et de l'acide diphénylpyruvique présentées dans une note récente (3). Dans ces deux cas, il avait été admis, en accord avec les théories de Farmer et de ses collègues (27) et avec les conclusions de Paquot (28), que les produits résiduels recueillis après autoxydation résultaient de la coupure d'hydroperoxydes instables formés intermédiairement par suite d'une activation de l'atome d'H situé en α du groupement carbonyle. Un mécanisme ionique avait même été proposé car les réactions ont lieu uniquement en milieu alcalin.

L'autoxydation des cétones énolisables faisant l'objet d'une étude

spéciale, en cours, je me contenterai d'indiquer ici qu'un tel mécanisme devrait se reproduire deux fois dans le cas des céto-acides dihydroanthracéniques et qu'il nécessiterait l'intervention de deux molécules d'oxygène comme le montre les schémas (L) à (LVI).



Comme on l'a vu au chapitre II, les deux possibilités de dégradation par les alcalis ont constitué un sérieux obstacle lors de l'hydrolyse des céto-esters ; en compensation, elles m'ont permis de déterminer facilement par scission la position et la nature des substituants fixés sur l'aryle des céto-acides, en particulier pour le *p*.anisylcéto-acide (LVII).



(LVII)

Partie expérimentale.

A. — Dégradations par coupure du reste cétonique

Coupure de l'acide benzoyl-9 dihydro-9.10 anthracènecarboxylique-10 (XXX). — Dans un tube de forme convenable, on introduit 0,2 g. d'acide et 10 cm³ de soude aqueuse N puis scelle sous vide le plus rapidement possible ; le produit se dissout en donnant une solution limpide jaune. Après 15 heures de repos à température ordinaire,

on traite par HCl 10 o/o et reprend le précipité à l'éther. Le produit obtenu par élimination du solvant est un mélange d'acide dihydro-9.10 anthracènemonocarboxylique-9 (F. inst. = 204°-205°), isolé par cristallisation dans le benzène puis identifié par l'épreuve du mélange avec un échantillon de référence, et d'acide benzoïque, séparé par extraction à l'eau bouillante, F. inst. = 119° ; en mélange avec de l'acide benzoïque pur, F. inst. = 121°.

Coupure de l'acide p.*toluyl-9 dihydro-9.10 anthracènecarboxylique-10* (XXXI). — On dissout 0,1 g. d'acide dans 10 cm³ de potasse méthylique N et porte rapidement a l'ébullition qu'on maintient 1 heure. Après traitement, on sépare, grâce à leurs solubilités très différentes dans tous les solvants, de l'acide dihydro-9.10 anthracènemonocarboxylique-9, F. inst. = 205-206°, et de l'acide *p*.toluique, F. inst. = 179°-180° (eau). Les produits sont identifiés par comparaison avec des échantillons de référence.

B. — Dégradation par autoxydation

Autoxydation de l'acide benzoyl-9 dihydro-9.10 anthracènecarboxylique-10 (XXX). — On dissout 0,1 g. d'acide dans 5 cm³ de soude aqueuse N et fait passer bulle à bulle un courant d'oxygène dans la solution jaune limpide obtenue. Il apparaît très rapidement un trouble puis un précipité. Après 1 heure de barbotage, la solution est totalement décolorée. Le précipité recueilli est constitué d'anthraquinone pure, F. inst. du produit brut = 282°-283° (F. inst. th. = 285°-286°), $p = 0{,}054$ g. soit 85 o/o de la quantité théoriquement attendue.

On récupère l'acide benzoïque par acidification de la liqueur alcaline.

Autoxydation de l'acide p.*anisoyl-9 dihydro-9.10 anthracène carboxylique-10* (LVII). — L'acide se dissout facilement dans la soude aqueuse N en donnant une coloration jaune, on n'observe pas de reprécipitation comme dans le cas du *p*.tolylcéto-acide. L'autoxydation conduit à l'anthraquinone et à l'acide *p*.anisique, F. inst. = 184°, identifié par l'épreuve du mélange avec un échantillon de référence, F. inst. = 184°.

Autoxydation de l'acide p.*toluyl-9 dihydro-9.10 anthracènecarboxylique-10* (XXXI). — Dans la potasse méthylique N, il se produit une autoxydation semblable à celles décrites ci-dessus, mais qui semble un peu plus lente (il faut donc faire passer l'oxygène plusieurs heures pour obtenir la décoloration totale). On recueille de l'anthraquinone (Rt 85 o/o) et de l'acide *p*.toluique, F. inst. = 179°-180°.

L'acide isomérisé par les alcalis (F. inst. = 209°-210°) décrit au chapitre II, se comporte d'une manière identique.

Autoxydation de la dihydroanthraphénone (XLVIII). — La dihydroanthraphénone se dissout dans la potasse méthylique N en donnant une vive coloration jaune. Par barbotage d'air ou d'oxygène dans la solution, on provoque sa décomposition quasi quantitative en anthraquinone et acide benzoïque.

(Travail effectué à l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles sous la direction de M. le Prof. Ch. Dufraisse*).*

BIBLIOGRAPHIE

1. J. Mathieu. — *Ann. Chim.*, 1945 [11], **20**, 215; *C. R.*, 1944, **219**, 620 et 683.
2. J. W. Cook. — *J. Chem. Soc.*, 1926, **129**, 1677.
3. J. Rigaudy. — *C. R.*, 1949, **228**, 253.
4. Ch. Dufraisse et A. Allais — *Bull. Soc. Chim.*, 1944, [5], **11**, 531.
5. J. Rigaudy. — *C. R.*, 1947, **225**, 1327.
6. P. de Bruyn. — *Ann. Chim.*, 1945 [11], **20**, 555.
7. H. Meerwein et A. Migge. — *Ber.*, 1929, **62**, 1046.
8. G. Behla. — *Ber.*, 1887, **20**, 703.
9. E. E. Blaise et A. Kœhler. — *Bull. Soc. Chim.*, 1910 [4], **7**, 215.
10. E. E. Blaise. — *Bull. Soc. Chim.*, 1911 [4], **9**. Conférences.
11. A. Job et R. Reich. — *Bull. Soc. Chim.*, 1923 [4], **33**, 1416.
12. Ch. Courtot. — *Le magnésium en Chimie organique*, 1926, 93.
13. Ch. Dufraisse et A. Etienne. — *Bull. Soc. Chim.*, 1947, [5], **14**, 1042.
14. L. F. Fieser et F. C. Novello. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 802.
15. M. Lerer. — *Ann. Comb. Liq.*, 1933, **8**, 681.
16. J. W. Cook. — *J. Chem. Soc.*, 1926, **129**, 1282.
17. W. E. Bachmann et M. C. Kloetzel. — *J. org. Chem.*, 1938, **3**, 55.
18. G. Kränzlein. — *Aluminium chlorid in der organischen Chemie*, 3e édit., 1939.
19. P. D. Bartlett, M. J. Ryan et S. G. Cohen. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 2649.
20. J. Boeseken. — *Rec. Trav. Chim.*, 1910, **29**, 85.
21. M. Desfontaines. — *C. R.*, 1902, **134**, 293.
22. E. Rothstein et M. A. Saboor. — *J. Chem. Soc.*, 1943, 425.
23. F. Klingemann. — *Lieb. Ann.*, 1893, **275**, 83.
24. E. et O. Fischer. — *Ber.*, 1881, **14**, 1942.
J. Boeseken. — *Rec. Trav. Chim.*, 1903, **22**, 301.
25. E. L. May et E. Mosettig. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 688.
26. H. Beyer et H. Fritsch. — *Ber.*, 1941, **74**, 494.
27. E. H. Farmer et collaborateurs. — *Trans. Faraday Soc.*, 1942, **38**, 348; 1946, **42**, 228.
28. M. C. Paquot. — *Bull. Soc. Chim.*, 1945 [5], **12**, 450.

SUR LES POTENTIELS D'OXYDO-RÉDUCTION DES SYSTÈMES DITS IRRÉVERSIBLES

Par Guy EMSCHWILLER

Les *Annales de Chimie* ont publié dans le numéro de novembre-décembre 1949 un Mémoire intitulé « Propriétés réductrices des ions thiocyaniques et cyanhydriques, remarques sur les potentiels d'oxydo-réduction des systèmes irréversibles » dans lequel M. Roland Gauguin déclare qu'il a établi, de façon d'ailleurs purement empirique, une formule générale des potentiels d'oxydoréduction, savoir :

$$1) \qquad E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{\left(\frac{1}{X} + | \text{ Ox } | \right)^m}{\left(\frac{1}{Y} + | \text{ Red } | \right)^p}$$

où E_0 est le potentiel thermodynamique, X et Y des fonctions croissantes des constantes de vitesse des deux réactions inverses, et que cette formule permet de relier les potentiels non réversibles aux potentiels thermodynamiques.

Toutes ses relations ne diffèrent que par une variante de notation, de celles que j'ai réussi à démontrer en 1945 sur la base de considérations théoriques (1) et je viens affirmer ici mon indiscutable priorité.

La relation de départ que j'avais établie était la suivante :

$$2) \qquad E = A + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{a_1 + k_1 | \text{ Ox } |}{a_2 + k_2 | \text{ Red } |}$$

où k_1 et k_2 étaient des constantes proportionnelles aux constantes de vitesse, a_1 et a_2 des termes correspondant à des formes actives créées

(1) Guy Emschwiller, *Comptes Rendus*, 1945, **221**, 138 ; communication à la Soci té de Chimie physique du 12 décembre 1945, *Journal de Chimie physique*, 1946, **43**, 35.

par des phénomènes de surface. Les constantes k sont de la forme de Boltzmann, $\exp(-W/RT)$, W étant l'énergie correspondante d'activation, c'est-à-dire que k décroît de 1 à 0 au fur et à mesure que l'énergie d'activation va croissant de 0 vers les plus grandes valeurs ou encore que les vitesses de réaction deviennent plus lentes. Les termes a_1 et a_2 peuvent être considérés comme approximativement constants dans de vastes domaines de concentration.

J'avais distingué deux cas pratiques importants, correspondant à ce que j'avais appelé les potentiels de première espèce et les potentiels de deuxième espèce. Dans le premier cas l'activation superficielle est négligeable pour les deux formes à côté de l'activation thermique ; il doit en être ainsi pour les oxydations dites réversibles (c'est-à-dire quand on sait passer aisément d'une forme à l'autre), tout au moins quand les deux formes sont présentes en quantités pas trop petites. La relation 2) devient alors :

$$3) \qquad E = A + \frac{RT}{nF} \operatorname{Log} \frac{k_1 \mid Ox \mid}{k_2 \mid Red \mid}$$

et on peut la mettre sous la forme bien connue que la Thermodynamique permet de démontrer :

$$4) \qquad E = E^0_{redox} + \frac{RT}{nF} \operatorname{Log} \frac{\mid Ox \mid}{\mid Red \mid}$$

avec :

$$5) \qquad E^0_{redox} = A + \frac{RT}{nF} \operatorname{Log} \frac{k_1}{k_2}.$$

E^0_{redox} a une signification bien précise puisque la thermodynamique ignore les facteurs cinétiques ; aussi bien la relation 5) fait-elle intervenir le rapport des constantes cinétiques ; tout catalyseur qui permettrait de multiplier la valeur de k_1 multiplierait de la même manière la valeur de k_2 et rien ne serait changé aux valeurs des potentiels.

De la relation 5) on tire la valeur de la constante A, et, en la portant dans la relation 2), on obtient :

$$6) \qquad E = E^0_{redox} - \frac{RT}{nF} \operatorname{Log} \frac{k_1}{k_2} + \frac{RT}{nF} \operatorname{Log} \frac{a_1 + k_1 \mid Ox \mid}{a_2 + k_2 \mid Red \mid}$$

soit encore :

$$7) \qquad E = E^0_{redox} + \frac{RT}{nF} \operatorname{Log} \frac{\frac{a_1}{k_1} + \mid Ox \mid}{\frac{a_2}{k_2} + \mid Red \mid}.$$

Cette relation vaut pour le cas où la réaction élémentaire d'oxydoréduction fait intervenir, pour n électrons mis en jeu, 1 molécule d'oxydant et 1 molécule de réducteur ; s'il y a à considérer m molé-

cules d'oxydant et p de réducteur, il faut évidemment introduire les exposants de la loi d'action de masse et la relation 7) devient :

$$8) \qquad E = E^0_{redox} + \frac{RT}{nF} \operatorname{Log} \frac{\left(\frac{a_1}{k_1} + | \text{ Ox } | \right)^m}{\left(\frac{a_2}{k_2} + | \text{ Red } | \right)^p}.$$

C'est exactement la formule 1) dans laquelle les termes $1/X$ et $1/Y$ sont remplacés par a_1/k_1 et a_2/k_2. Les fonctions X et Y invoquées par M. Gauguin ne sont donc autres que mes termes k_1/a_1 et k_2/a_2 qui sont bien des fonctions croissantes des constantes de vitesse.

J'avais considéré ensuite le cas des potentiels de deuxième espèce dans lequel l'activation superficielle est négligeable à côté de l'activation thermique pour une des formes, l'activation thermique négligeable à côté de l'activation superficielle pour l'autre. Il en serait ainsi pour les systèmes dits irréversibles pour lesquels une des formes ne manifeste guère ou pas de propriétés oxydantes ou réductrices. Cela pourrait se produire aussi pour les systèmes dits réversibles quand une des formes est présente à une trop faible teneur. Ma théorie montrait que tout pouvait se passer alors comme si l'une des formes était présente à une concentration, thermodynamique ou réelle, constante et j'avais donné des relations entre les divers potentiels normaux, savoir :

$$9) \qquad E^0_{Ox} = E^0_{redox} + \frac{RT}{nF} \operatorname{Log} \frac{k_2}{a_2}$$

et :

$$10) \qquad E^0_{redox} = E^0_{redox} - \frac{RT}{nF} \operatorname{Log} \frac{k_1}{a_1}.$$

Ces relations figurent, avec le changement de notation, au bas de la page 866 du mémoire de M. Gauguin. Je signalais l'influence des valeurs des rapports a/k, qui sont grandes dans le cas des systèmes dits irréversibles, petites dans le cas des systèmes dits réversibles ; M. Gauguin reprend la même distinction quant aux valeurs des termes $1/X$ ou $1/Y$, en attachant d'ailleurs à tort de l'importance à la valeur 1 pour différencier les deux cas. Sont de même reproduites mes inégalités sur les valeurs relatives des potentiels normaux et des potentiels thermodynamiques et mon observation sur l'action des catalyseurs.

(Ecole Supérieure de Physique et de Chimie de Paris, Laboratoire de Chimie physique.)

SUR LES POTENTIELS D'OXYDO-RÉDUCTION DES SYSTÈMES DITS IRRÉVERSIBLES

Réponse a la note précédente

Par R. GAUGUIN

M. G. Emschwiller estime que la formule que j'ai utilisée à propos des potentiels « irréversibles », à la suite d'une étude des propriétés réductrices des ions SCN^- et CN^- (*Ann. Chim.*, 1949, 4, 832), ne diffère que par des notations de celle de sa communication faite le 30 juillet 1945 à l'Académie des Sciences, et me reproche de ne pas l'avoir cité.

1. — La formule générale commune à l'équation proposée par M. Emschwiller et à la mienne ne présente en fait aucune originalité. On la retrouve dans des phénomènes aussi variés que la variation du *p*H d'une solution d'acide au cours de sa dilution, la solubilité d'un sel d'acide faible en fonction du *p*H, l'action des ions complexants sur un système oxydo-réducteur, etc...

Je ne donnerai comme preuve que la variation du potentiel d'oxydo-réduction sous l'influence du *p*H. Soit un système réversible $Ox + n\varepsilon = Red$, où Red est susceptible de fixer des protons $Red + H^+ = Red\,H$. En appelant $|\,Ox_T\,|$ et $|\,Red_T\,|$ les concentrations totales d'oxydant et de réducteur dans la solution et K la constante d'acidité de Red H, on montre que le potentiel suit la loi :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF}\log\frac{|\,Ox_T\,|\left(1+\frac{|\,H^+\,|}{K}\right)}{|\,Red_T\,|} = E_0 + \frac{RT}{nF}\log\frac{|\,Ox_T\,| + |\,Ox_T\,|\frac{|\,H^+\,|}{K}}{|\,Red_T\,|}.$$

Elle se réduit à $E = E_0 + \frac{RT}{nF}\log\frac{|\,Ox_T\,|}{|\,Red_T\,|} = E'_0$ en milieu suffisamment alcalin et à $E = E'_0 + \frac{RT}{nF}\log\frac{|\,H^+\,|}{K}$ en milieu suffisamment acide.

La courbe $E = f(pH)$ représentée sur la figure 1 est analogue à la courbe $E = f(-\log|Fe^{2+}|)$ obtenue expérimentalement par Mlle D. Bézier (2) dans l'étude du potentiel d'une solution d'ions Fe^{3+} et Fe^{2+} et dont j'ai comparé les résultats aux miens.

Il est donc naturel de représenter les deux phénomènes par la même forme d'équation.

2. — M. Emschwiller a cherché à interpréter théoriquement cette formule. Il utilise, de façon d'ailleurs purement théorique, la notion d'activation superficielle sans autre preuve que l'identité de forme des équations théorique et expérimentale (ce qui ne prouve en aucune façon que ce soit la seule explication possible) et n'étudie aucune conséquence pratique.

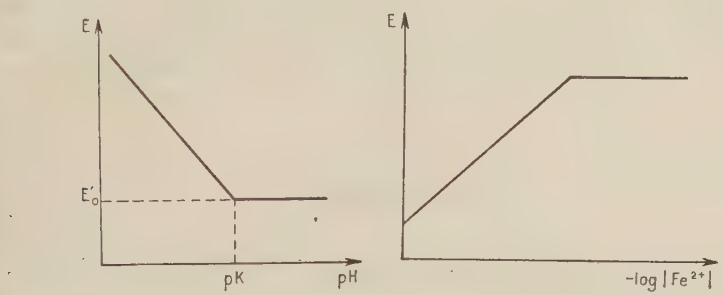


Fig. 1.

Au contraire cette formule ne m'a servi qu'à faciliter l'exposé de remarques accessoires qui découlent immédiatement de la comparaison des résultats expérimentaux de Mlle Bézier et des miens. Les inégalités écrites entre les différents potentiels par M. Emschwiller et par moi sont analogues du point de vue formel mais ne correspondent pas à des potentiels définis de la même façon puisque M. Emschwiller lui-même critique la distinction que j'ai faite. D'ailleurs, ces formules ont été établies en utilisant la notion empirique de concentration-limite, notion contenue implicitement dans le mémoire de Mlle Bézier.

Tout autre était mon but qui consistait à étudier l'utilisation des potentiels « irréversibles » en chimie analytique. Ma conclusion est qu'il existe un parallélisme étroit entre les réactions d'oxydo-réduction en solution et celles qui se réalisent aux électrodes. Les potentiels « irréversibles » — bien que souvent imprécis — peuvent être utilisés à la prévision des réactions d'oxydo-réduction, tout au moins en l'absence de catalyseur énergique.

Ce que je dis au sujet des catalyseurs n'est pas inspiré du texte de

M. Emschwiller comme celui-ci le déclare, mais des travaux de M. Charlot (3) qui datent de 1942. D'ailleurs mon travail s'inscrit à la suite d'une longue série d'études effectuées au laboratoire de Chimie Analytique de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie sur l'application des phénomènes d'oxydo-réduction à la Chimie Analytique. Commencée par M. Charlot en 1939 (Etude et utilisation des indicateurs d'oxydo-réduction (4), Action du *p*H sur le potentiel (5), Action des catalyseurs sur la vitesse et le potentiel des réactions d'oxydo-réduction (3), Phénomène de « mémoire » des électrodes (6)) elle fut continuée toujours sous la direction de M. Charlot par Mlle Bézier (Etudes des potentiels limites et utilisation pour des dosages et pour l'étude des réactions (7)) et enfin par moi à partir de 1943.

Tous ces travaux étant axés sur l'utilisation des potentiels d'oxydo-réduction en chimie et non sur leur interprétation physico-chimique j'ai jugé inutile de citer M. Emschwiller, de même que les autres auteurs qui ont donné antérieurement à M. Emschwiller des interprétations identiques (8), comme par exemple L. Michaelis (9).

BIBLIOGRAPHIE

(1) Par exemple G. Charlot. — *Nouvelle méthode d'analyse qualitative*, 3e éd. Paris, 1949, 56.
(2) D. Bézier. — *Ann. Chim.*, 1945, **20**, 161.
(3) G. Charlot. — *Bull. Soc. Chim.*, 1943, **10**, 339.
(4) G. Charlot. — *Bull. Soc. Chim.*, 1939, **6**, 970, 977, 1126, 1447.
(5) G. Charlot. — *Nouvelle méthode d'analyse qualitative*, 1re éd., 1942, 67.
(6) G. Charlot et D. Bézier. — *Méthodes modernes d'analyse quantitative*, 1re éd., 1945, 124.
(7) D. Bézier. — *Bull. Soc. Chim.*, 1942, **2**, 669 et *Ann. Chim.*, 1945, **20**, 161.
(8) Voir références citées par G. Charlot. *Ann. Chim. Acta*, 1948, **2**, 150.
(9) L. Michaelis. — *Oxydations-reductions Potentials*, 2e éd., 1933, 2e Partie.

(Ecole Supérieure de Physique et de Chimie de Paris, Laboratoire de Chimie physique.)

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1950, 2e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1101, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNEOUD FRERES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566), LAVAL, N° 2141. — 5-1950.

SPECTRE INFRA-ROUGE ET STRUCTURE DE LA LIAISON PEPTIDIQUE

Par Henri LENORMANT

SOMMAIRE

Dans ce travail, nous avons cherché à établir la structure réelle de la liaison peptidique et les propriétés qui en découlent d'après les renseignements fournis par la spectrographie infra-rouge.

Nous avons d'abord établi les caractéristiques spectrographiques du groupement, elles sont les suivantes :

a) dans la région de 3 μ, deux bandes : 3,00 μ (3 333 cm^{-1}) ; 3,24 μ (3 090 cm^{-1}) ;

b) dans la région de 6 μ, deux bandes : 6,00 μ (1 666 cm^{-1}) ; 6,40 μ (1 560 cm^{-1}) ;

c) dans la région de 8 μ : un système de plusieurs bandes assez variables.

Tous les corps qui contiennent une liaison peptidique ou un groupement amide monosubstitué possèdent ces bandes (protéines, peptides, polyamides, amides monosubstitués) sauf, lorsque leur configuration générale est telle que la liaison peptidique fait partie d'un cycle (lactames, dicétopipérazines). Dans ce cas, la bande 3,00 μ est remplacée par une bande vers 3,10 μ (3 225 cm^{-1}) d'intensité moyenne et la bande 6,40 μ disparaît.

C'est surtout l'étude de la région de 6 μ qui constitue la partie originale de notre travail. Elle n'avait pratiquement pas été faite avant nos propres recherches et actuellement encore il n'existe que fort peu de publications sur ce sujet.

Cette région est cependant la plus intéressante, notamment par le problème posé par la bande 6,40 μ. Celle-ci n'existe que dans des conditions bien déterminées de position et d'électroactivité du N-substituant. Elle paraît due à un état spécial du groupement amide, avec un réarrangement interne des forces de liaisons tendant à un partage symétrique de la double liaison, associé à une perturbation de la liaison N — H. L'hydrogène est ainsi doué, dans cette forme, d'une remarquable activité qui permet de penser qu'elle est par excellence la forme réactionnelle de la fonction. *Forme active.*

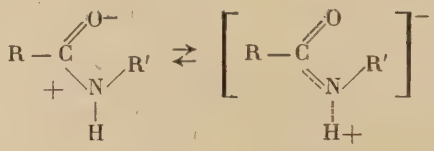
Ann. de Chim, 12e série, t. 5 (Juillet-Août 1950). 30

blication périodique bimestrielle.

L'origine de la bande 6,00 μ doit être rapportée à la présence d'une autre forme, de structure plus simple bien que nettement mésomère, dont les propriétés, mise à part une assez forte dipolarité, ne sont pas très remarquables. *Forme normale.*

Cette interprétation s'accorde bien avec les données obtenues dans les autres régions spectrales et avec les amides deutérés sur l'azote. Elle permet de rendre compte d'une manière satisfaisante des courbes d'absorption particulières de toutes les variétés de substances que nous avons examinées et des modifications spectrales présentées par les peptides en milieu alcalin.

On est finalement conduit à la notion d'un équilibre tautomère comme dans la conception classique ; les deux formes en présence peuvent être représentées de la manière suivante :



Forme I. Forme II.

La forme I n'est qu'assez peu différente de la forme cétonique classique. Par contre, la forme II a peu de rapport avec la forme énol. Cependant, toutes les molécules étant plus ou moins engagées dans des systèmes de liaisons hydrogène et l'hydrogène se trouvant en pont entre l'azote et l'oxygène, on peut considérer qu'un relâchement de la liaison N — H le rapproche de l'oxygène et donc de la place qu'il occuperait s'il lui était directement lié.

Le rôle de la forme activée que nous avons décrit paraît d'un très grand intérêt du point de vue biologique. Il est curieux de constater, par exemple, que les cyclopeptides, qui échappent à l'action hydrolysante des peptidases, ne présentent pas les bandes caractéristiques de la forme activée. Il semble donc que l'activité enzymatique ne peut s'exercer que sur cette dernière. D'autre part, nous avons pu mettre en évidence d'importantes modifications spectrales dues à la fixation sur les protéines de certains ions métalliques, notamment calciques Ces modifications indiquent que la fixation se fait au niveau de la liaison peptidique et que la structure de celle-ci s'en trouve fortement perturbée. Il est possible d'attribuer à ces phénomènes une partie du rôle physiologique des ions.

Enfin les particularités structurales de la forme active peuvent dans une certaine mesure rendre compte des transpeptidations qui ont été mises en évidence par la méthode des éléments marqués.

PREMIÈRE PARTIE

LA LIAISON PEPTIDIQUE

CARACTÈRES GÉNÉRAUX DE LA LIAISON PEPTIDIQUE

I

La liaison peptidique (1) doit son nom à ce qu'elle constitue le mode d'enchaînement, le plus généralement admis, des acides aminés dans les peptides, depuis les travaux fondamentaux d'Emil Fisher (35) et de Hofmeister (45).

Bien que reposant sur des bases remarquables, la théorie d'Emil Fisher n'a pas été sans soulever un grand nombre d'objections et de discussions. La plupart des objections sont actuellement levées et les théories qui furent imaginées à leur propos sont tombées en désuétude. Nous ne les rapportons pas ici. Elles faisaient souvent appel à des modes d'enchaînement très compliqués et fort invraisemblables. Actuellement la théorie de la liaison peptidique est universellement acceptée, au moins en ce qui concerne les protéines fibrillaires et les scléroprotéines.

Le cas des protéines globulaires est plus difficile. Il est tout à fait certain que la structure polypeptidique, sous sa forme classique, est impuissante à expliquer à elle seule les propriétés physiques et chimiques de ces substances.

On a fait appel à une « structure secondaire », c'est-à-dire à une disposition plus ou moins complexe et repliée de la chaîne peptidique, maintenue par des liaisons diverses entre les chaînes latérales des aminoacides.

Un rôle particulièrement important a été attribué aux liaisons S — S, formées à partir des groupes SH fréquemment rencontrés dans les protéines.

---

(1) Ce nom a été donné par Emil Fisher.

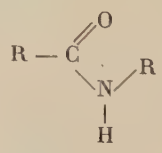
Plus récemment, on a attiré l'attention sur le rôle possible des liaisons hydrogène à partir des groupes SH, OH, NH_2. A ce point de vue il faut remarquer que de telles liaisons, très justement appelées secondaires en raison de leur faiblesse (10 000 calories au plus), peuvent aboutir à une remarquable cohésion, si l'architecture générale de la molécule favorise l'établissement d'un grand nombre d'entre elles.

Ces liaisons et cette structure secondaire se trouveraient détruites au cours des phénomènes d'ailleurs très divers, décrits sous le nom de dénaturations.

Certains auteurs ont été jusqu'à nier dans le cas des protéines globulaires l'existence réelle de liaisons peptidiques entre les acides aminés [Dervichian (26)]. Celles-ci en solution seraient formées d'une double couche au moins, d'acides aminés dont les extrémités polaires hydrophiles NH_2 et COOH seraient tournées vers l'eau, et les extrémités apolaires dissimulées par accolement réciproque des deux couches. L'assemblage des atomes de carbone et des chaînes latérales serait assuré par des forces de cohésion, que l'on ne peut encore préciser, et formerait une sorte de réseau hexagonal. Il n'y aurait pas à ce moment de liaison peptidique véritable, elle n'apparaîtrait qu'à la faveur d'une dénaturation, même très légère, tandis que la protéine passerait au type fibrillaire.

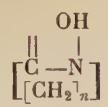
Cette théorie, qui repose d'ailleurs sur de fort intéressantes constatations expérimentales, contient certainement une grande part d'exactitude imparfaitement exprimée. Peut-être n'est-il pas nécessaire de faire une distinction aussi franche entre le mode d'union des acides aminés dans cette variété de protides, et celui qui intervient dans les protéines fibrillaires. Comme nous le verrons, en effet, au cours de ce travail il semble bien qu'il faille accorder à la liaison peptidique une structure très particulière, qui lui donne une plasticité et des possibilités remarquables, notamment celle de s'adapter à la configuration générale imaginée par Dervichian.

La liaison peptidique ne se rencontre pas seulement dans les peptides, on la retrouve dans un très grand nombre de substances. Les plus simples de ces corps sont les amides monosubstitués dont on peut dire qu'ils constituent le type le plus pur de liaison peptidique :



Celle-ci peut être incluse dans une formation cyclique (dicétopipérazines, lactames). Dans ces cas le groupement se différencie de ce

qu'il est normalement, par la position obligatoirement *trans* par rapport à l'oxygène du carbone N-substitué :



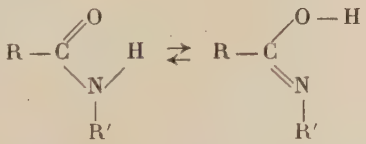
Une telle disposition, due à la configuration générale de la molécule, entraîne, comme nous le verrons plus loin, un aspect spectrographique spécial et probablement une structure différente du groupement amide.

Les substances non peptidiques les plus importantes, qui contiennent ce type de liaison, sont certainement les polyamides synthétiques (nylons). Leurs propriétés chimiques et physiques remarquables, qui en font des produits de grande importance industrielle, sont en majeure partie dues à la présence de liaisons peptidiques dans la molécule. On a préparé [Aelion (1), Baker et Fuller (11)] des polyamides substitués sur l'azote, qui ne possèdent donc pas de liaisons peptidiques proprement dites, mais des fonctions amides disubstitués. Ces substances ont des propriétés tout à fait différentes des précédentes.

II

Du point de vue chimique, la liaison peptidique doit être classée parmi les amides monosubstitués, dont elle n'est qu'une variété particulière. A ce titre, elle possède un certain nombre des propriétés des amides en général.

Notamment l'hydrogène fixé à l'azote est doué d'une mobilité spéciale, qui a permis de décrire deux formes tautomères répondant aux formules suivantes :



Les deux formes existeraient simultanément en état d'équilibre. Elles ne sont pas isolables et se manifestent seulement par des tendances réactionnelles.

L'hydrogène actif peut être aisément remplacé par un métal, sodium ou argent, par exemple, et, plus que les amides eux-mêmes, les dérivés métalliques possèdent les variétés de tendances réactionnelles qui caractérisent la tautomérie [Titherley (105), Strecker (101), Tafel et Enoch (102)].

Par exemple, le dérivé argentique, traité par un iodure d'alcoyle,

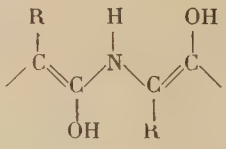
donne, selon les conditions de réaction, un amide substitué ou un iminoéther.

Les dérivés métalliques des amides sont, en général, peu stables et ne peuvent exister en présence d'eau, sauf dans le cas des métaux tels que l'argent, susceptibles de donner des complexes avec l'azote par coordinence.

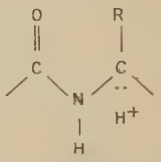
Dans le cas des peptides proprement dits, il semble bien que des composés semblables soient susceptibles de se constituer avec tous les métaux, en milieu aqueux. Le plus connu de ces dérivés métalliques est celui formé avec le cuivre en milieu fortement alcalin, et dont la forte coloration violette caractérise la réaction du biuret.

Des dérivés sodés se forment très vraisemblablement au cours de la racémisation des peptides en milieu alcalin. Ce phénomène a été très étudié, notamment par Levenne et ses collaborateurs (67-68-69-70-71). Il apparaît progressivement par simple séjour du peptide en milieu alcalin. On l'observe d'une façon particulièrement nette dans le cas des peptides cycliques. La diminution du pouvoir rotatoire peut alors atteindre 70 o/o. Elle est moindre dans le cas des peptides linéaires, d'autant plus que le peptide est plus court.

Pour rendre compte de la racémisation, Dakin, le premier, a suggéré la formation d'un énol avec migration de la double liaison vers le carbone asymétrique :

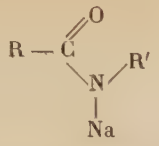


Actuellement, cette conception n'est plus admise sous sa forme originelle. On admet que la perte du pouvoir rotatoire est due à l'ionisation de l'hydrogène fixé sur le carbone asymétrique, favorisée par la réaction alcaline du milieu [Neuberger (76)] :

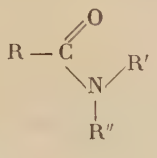


Cette conception n'est d'ailleurs pas pleinement satisfaisante. Si, en effet, l'ionisation d'un atome d'hydrogène est vrai semblable au *p*H qui provoque la racémisation, la mise en jeu d'un hydrogène fixé au carbone asymétrique a l'inconvénient de faire appel à une structure différente de celle accordée aux dérivés sodés des amides.

Sans préjuger de la nature de la liaison du sodium et de l'amide, on accorde, en effet, à ces derniers la structure suivante :



Parce que, traité par un iodure d'alcool I-R', il donne un corps du type :



DEUXIÈME PARTIE

SPECTRE INFRA-ROUGE DE LA LIAISON PEPTIDIQUE

APPAREILLAGE ET TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

I. — Spectrographes. — La majorité des spectres présentés dans ce travail a été obtenue sur un appareil entièrement construit au laboratoire. Cet instrument était un monochromateur à prisme en fluorine à 60°, de 5 cm. de hauteur et de 3 cm. de base, traversé une seule fois par les rayons. L'angle d'émergence des rayons étudiés était rendu constant par le dispositif de Wadsworth (fig. 1).

Seule la fente d'entrée était réglable. La fente de sortie était fixe et située presque au contact de la ligne des soudures de la pile thermoélectrique ; sa largeur constante était de 0,2 mm. occupant dans le spectre un espace correspondant à 0,024 micron vers 8 microns et à 0,039 micron vers 3 microns. La pile thermoélectrique comportait 25 paires de soudures réparties sur 1,5 cm. de haut et disposées de façon parfaitement symétrique par rapport au système de suspension des éléments. Cette pile construite par la maison Volochine a l'inconvénient d'avoir un temps de réponse assez long de 2 à 3 secondes, par contre sa sensibilité est bonne et sa stabilité parfaite. Sa résistance propre est de 29 ohms.

Le courant débité par la pile était envoyé dans un galvanomètre à cadre mobile du type Zernicke C. Les déviations du spot s'enregistraient sur un tambour, recouvert d'une feuille de papier photographique, placé à 7 m. du galvanomètre.

La sensibilité de l'ensemble était suffisante pour que, vers

8 microns, c'est-à-dire au minimum d'énergie, avec une fente d'entrée de 1 mm. de large, occupant dans le spectre un espace correspondant à 0,05 microns, la déviation sur l'enregistrement soit de 3 à 4 cm., à vide.

Toute l'optique du monochromateur proprement dit était enfermée dans un coffrage de bois rendu étanche par application de paraffine à l'intérieur, et de gomme-laque et de peinture à l'extérieur. L'intérieur de ce coffrage était desséché énergiquement par circulation permanente d'air sec, prélevé à une extrémité de l'appareil et

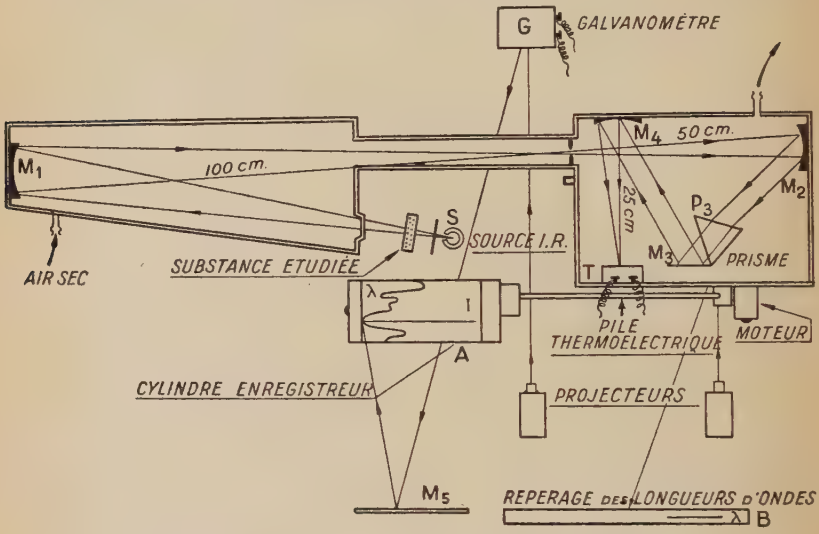


Fig. 1. — Spectrographe fonctionnant de 3 à 8 μ.

réinjectée à l'autre après passage sur acide sulfurique et anhydride phosphorique. De cette manière nous avons réussi, non pas à éliminer complètement les bandes de la vapeur d'eau très importantes dans la région de 6 microns, mais du moins à les affaiblir suffisamment, pour qu'elles ne soient plus gênantes.

L'étalonnage a été fait au moyen de substances, dont les fréquences propres sont parfaitement connues. On déterminait la position des bandes sur l'enregistrement par rapport à la bande que le CO_2 contenu dans l'atmosphère fait apparaître à 4,27 microns.

Dans les conditions habituelles de fonctionnement, cet appareil permettait de préciser la position d'un maximum bien marqué et aigu à 2 cm^{-1} près, et de séparer 2 bandes étroites distantes de 10 cm^{-1} dans la région de 6 microns (1 666 cm^{-1}).

Nous ne décrirons pas les deux spectrographes Beckman, qui ont

servi à compléter notre travail, construits industriellement aux U. S. A. Ils diffèrent entre eux par la nature du prisme, en fluorure de lithium pour l'étude de la région de 3 microns, en sel gemme pour celle de 5 et 14 microns. Dans les deux cas, il y a double passage dans le prisme. Le courant thermoélectrique est amplifié électroniquement et la courbe d'absorption donnée directement par un enregistreur Brown à inscription par plume. Le pouvoir séparateur peut atteindre 2 cm^{-1} environ.

II. — Technique expérimentale. — Pour obtenir le spectre des substances étudiées, nous avons procédé de manière variable.

Lorsqu'il s'agissait d'un liquide, nous avons utilisé des cuves formées par deux lames de sel gemme ou de fluorine séparées par une lame de papier d'étain calibrée et scellées par de la cire ou de la paraffine fondue.

Dans le cas d'un solide, nous avons procédé de trois manières différentes :

1° Par évaporation d'une solution étalée sur la lame. A ce point de vue les lames de fluorine insolubles dans l'eau ont été d'une grande utilité. Malheureusement elles ne peuvent être employées au delà de 9 microns.

2° Par fusion, lorsque le point de fusion était assez bas, la substance étant fondue entre deux lames plus ou moins comprimées, pour obtenir l'épaisseur satisfaisante.

3° Par examen de poudres finement broyées. Ce dernier procédé, bien étudié par J. Lecomte (54) qui en a indiqué tous les avantages, donne de très bons résultats dans les grandes longueurs d'onde au delà de 8 microns. Dans la région explorée par notre appareil elle est moins satisfaisante, les effets de la diffusion se faisant plus sentir. Nous avons notablement amélioré les résultats en noyant la poudre dans du CCl_4, qui en diminuant les variations d'indice, homogénéise notablement la préparation du point de vue optique.

Enfin dans certains cas spéciaux, nous avons procédé de manière particulière, qui sont plutôt des tours de main que des méthodes proprement dites; nous les indiquerons quand nous étudierons les spectres en question.

III. — Expression des résultats. — Pour ne pas alourdir la rédaction, nous avons pensé qu'il était préférable de ne pas rapporter dans le texte les résultats de l'étude spectrale de tous les corps étudiés. On trouvera seulement, sous forme de tableaux demi-schématiques, les résultats les plus caractéristiques nécessaires à l'intelligence du raisonnement.

Une table complète des spectres effectués est donnée à la fin du travail, sous la rubrique : résultats expérimentaux, en même temps que les conditions dans lesquelles ont été obtenus ces spectres.

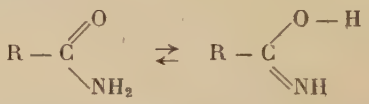
RÉSULTATS

Région de 3 microns

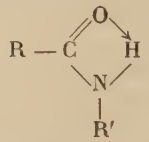
L'étude de la région située entre 1 et 4 μ, et plus spécialement celle de 3 μ, permet de déterminer avec précision l'état de l'hydrogène lié à l'azote ou éventuellement à l'oxygène dans la forme imino-alcool. Dans cette région, en effet, on rencontre de fortes bandes dues aux vibrations de valence des groupements NH et OH.

Les premiers, M. Freymann et R. Freymann (36-37), étudiant les harmoniques des fréquences OH et NH dans la région de 1 à 2 μ, constatèrent l'absence complète de bande OH, et l'extrême faiblesse de la bande NH dans le cas des amides monosubstitués. Cette atténuation considérable paraît se rattacher au voisinage d'un oxygène doublement lié, car l'imino-éther donne une bande NH intense.

Suivant les conclusions de ces auteurs, il y a lieu de rejeter la formule tautomérique classique :



Il n'existerait pas de groupement O — H véritable et la liaison N — H est perturbée. Ils introduisirent pour expliquer ces faits, la notion d'une liaison hydrogène du type chélation :



Buswell, Rodebusch et Roy (16) étudiant directement la région de 3 μ signalèrent que les vibrations N — H amides monosubstitués sont d'une grande complexité.

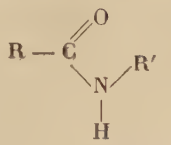
On peut observer trois fréquences vers 2,9, 3,00 et 3,20 μ. La bande 2,9 μ correspond à une vibration N — H normale. On la trouve intense dans les amines, très faible, au contraire, pour les amides monosubstitués en solution concentrée ou pure.

En solution diluée, les bandes 3,00 et 3,20 μ diminuent considérablement d'intensité, tandis que la bande 2,9 μ subit une augmentation en apparence paradoxale. Ce phénomène montre nettement que la dispersion des molécules par le solvant, libère le groupement N — H qui, dans le cas d'une solution concentrée ou du corps pur, se trouve engagé dans un système de liaisons hydrogène, perturbant sa fréquence de vibration propre.

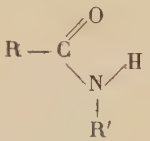
Cette constatation indique, en outre, que la liaison hydrogène

n'est pas intramoléculaire comme l'avaient primitivement suggéré M. et R. Freymann, mais intermoléculaire.

L'existence de deux bandes distinctes pour les hydrogènes anormaux des amides monosubstitués indique l'existence de deux types de liaisons anormales, correspondant apparemment aux deux possibilités de structure de ces substances. Le radical N-substitué peut en effet occuper deux positions privilégiées cis ou trans par rapport à l'oxygène :

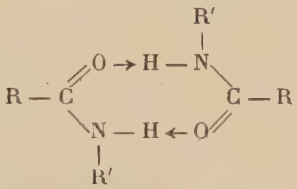


Forme cis

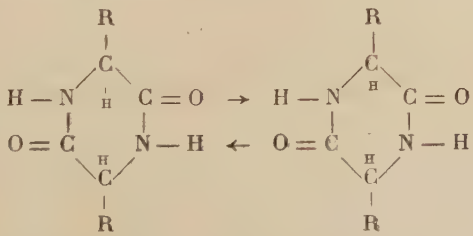


Forme trans

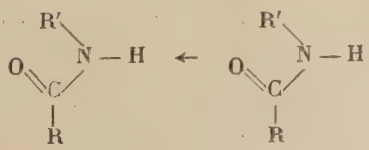
Buswell, Downing et Rodebusch (14) ont attribué la bande 3,20 μ à la vibration N — H modifiée par une double liaison hydrogène, avec formation d'un anneau dimérien possible seulement dans la forme trans :



La raison de cette attribution est, selon ces auteurs, que cette bande existe seule dans le cas des dicétopipérazines. Le radical N-substitué se trouve alors obligatoirement en position trans et la liaison hydrogène est double :



La bande 3,00 μ serait donc due à la vibration N — H avec une simple liaison hydrogène, sans formation d'anneau dimérien, de la forme cis :



Le cas des protéines et des peptides est analogue. L'étude en a été faite par Ellis et Bath (33), Buswell, Krebs et Rodebusch (15), Buswell et Rodebush (88) et Buswell, Downing et Rodebusch (14).

Ces divers travaux montrèrent une grande ressemblance entre les spectres des protéines et ceux des amides monosubstitués et conduisirent leurs auteurs à envisager l'existence d'une liaison hydrogène entre les groupements N—H et C=O des diverses chaînes peptidiques, placées parallèlement entre elles (fig. 2).

Cette disposition serait vraisemblablement compliquée par la présence de formes trans de la liaison peptidique, puisque l'on retrouve là aussi une bande à 3,20 μ.

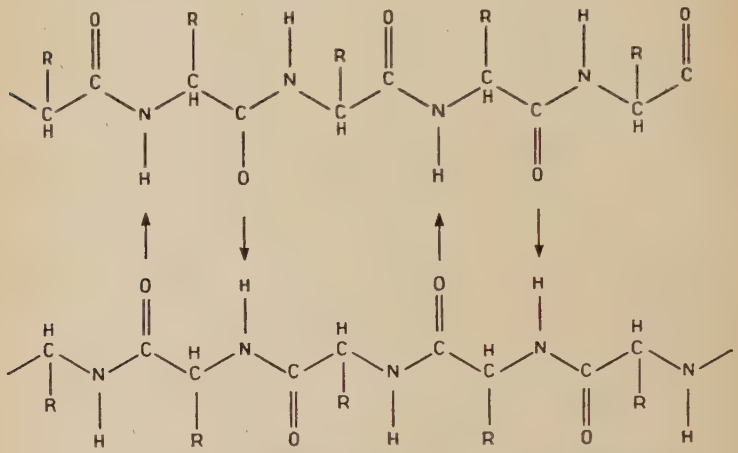


Fig. 2. — Liaisons hydrogène entre les chaînes polypeptidiques.

Richards et Thompson (86) ont récemment mesuré l'absorption des amides jusque dans la région de 3 μ. D'après ces auteurs il existe, dans le cas des amides non substitués, deux bandes que l'on peut attribuer à des vibrations de valence N — H, situées respectivement à 3,14 μ (3 180 cm^{-1}) et à 2,98 μ (3 350 cm^{-1}). Elles se déplacent à 2,94 μ (3 400 cm^{-1}) et à 2,84 μ (3 520 cm^{-1}) en solution diluée dans le chloroforme; tandis que les amides monosubstitués ne présentent qu'une seule bande à 3,05 μ (3 270 cm^{-1}) se déplaçant à 2,91 μ (3 430 cm^{-1}) par dilution.

Il y a là, un regrettable écart entre ces auteurs qui ne trouvent qu'une seule bande aux amides monosubstitués et Buswell et ses collaborateurs qui en décrivent trois. C'est pourquoi nous avons pensé qu'il était indispensable de reprendre brièvement l'étude de cette région. Cela d'autant plus que nous devions en tenir compte dans l'interprétation du reste du spectre.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-joint (fig. 3).

On notera qu'ils sont plus proches de ceux de Buswell que de ceux de Richards et Thompson en ce qui concerne le cas particulier amides monosubstitués et de la liaison peptidique (1), par contre nous pen-

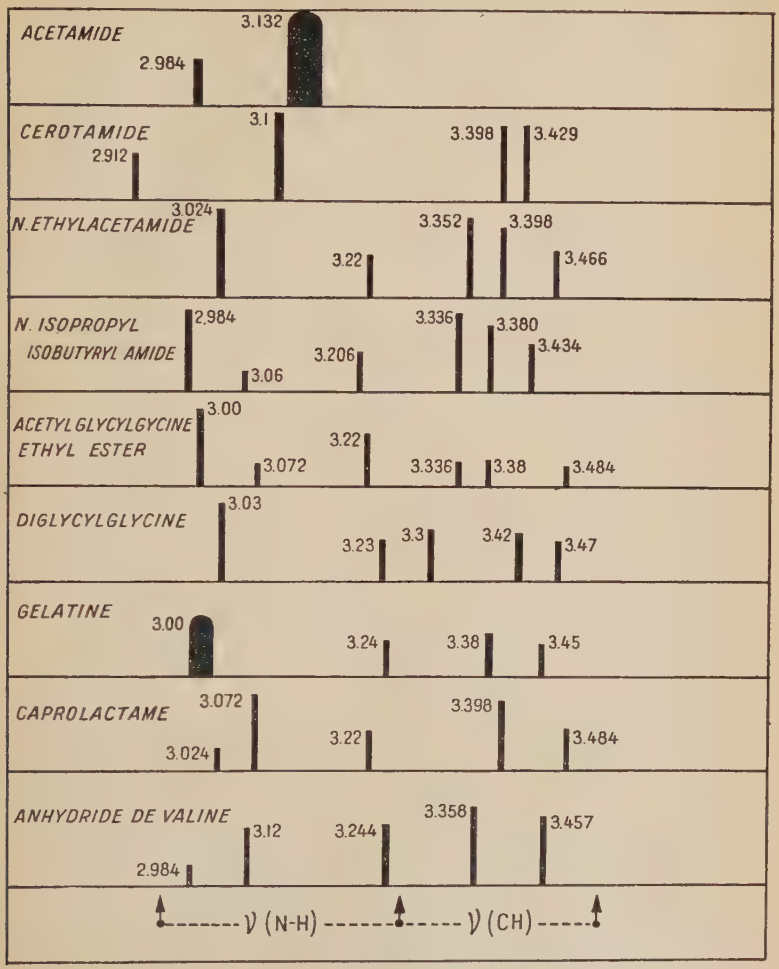


Fig. 3. — Amides et peptides, région de 3 μ.

(1) Le désaccord de Richards et Thompson avec Buswell et nous-même, s'explique vraisemblablement de la manière suivante : l'une des bandes N — H est située vers 3,24 μ, précisément là où l'on peut trouver également la vibration ν(CH) du noyau benzénique. Or, pour des raisons spéciales, Richards et Thompson ont étudié des substances qui toutes contenaient un noyau aryle. Il est donc probable que ces auteurs ont bien observé une bande vers 3,24 μ mais qu'ils ne l'ont pas attribuée à N — H, pensant qu'il s'agissait d'un C — H benzénique.

sons que la simplicité spectrale, décrite par Buswell pour les cyclopeptides, ne peut être maintenue.

Dans tous les cas, nous avons trouvé deux bandes principales $\nu(N-H)$ qui se situent :

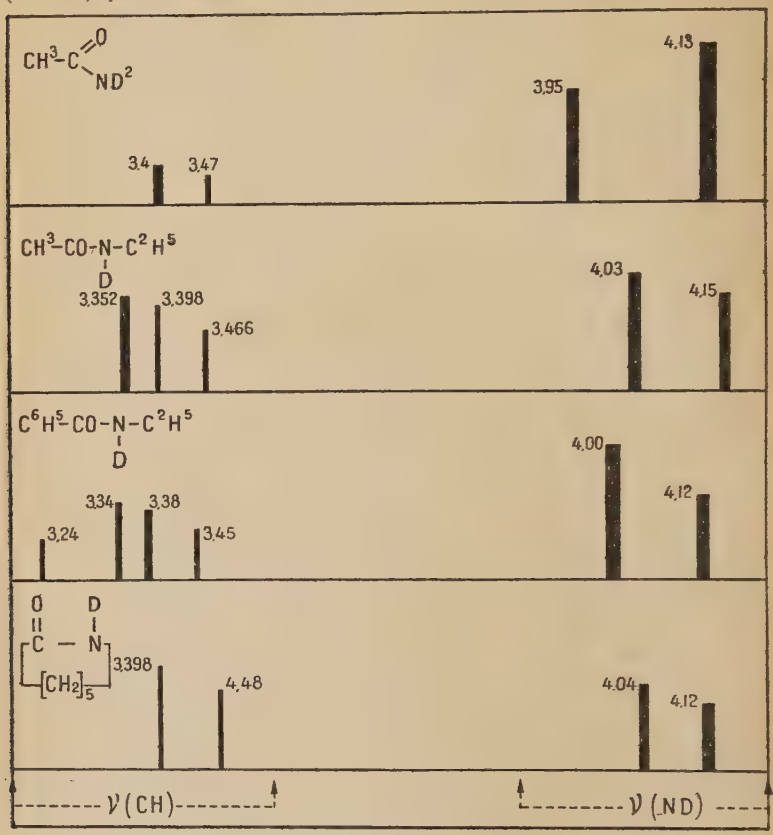


Fig. 4. — Amides deutérés, région de 4 μ.

1° Pour les amides non substitués entre 2,9 μ (3 440 cm^{-1}) et 3,00 μ (3 333 cm^{-1}) forte et vers 3,10 μ (3 225 cm^{-1}) très forte.

2° Pour les amides monosubstitués et les peptides linéaires, vers 3,00 μ (3 333 cm^{-1}) très forte et 3,20 μ (3 125 cm^{-1}) assez forte.

3° Pour les cyclopeptides vers 3,10 μ (3 225 cm^{-1}) forte (1) et 3,24 μ (3 083 cm^{-1}) forte.

(1) Buswell et Rodebusch ont effectivement observé une bande vers 3,10 μ, pour la dicétopipérazine, qu'ils décrivent comme étant faible. Ils l'ont attribuée à la présence de glycocolle, due à une décomposition du produit lors de la pré-

Les amides disubstitués n'ont pas de bande dans cette région, mis à part celles que l'on peut attribuer à ν(CH).

Notons enfin qu'on rencontre, dans tous les cas, d'une manière plus ou moins certaine, une troisième petite bande de fréquence un peu différente des précédentes, plus élevée dans le cas des amides monosubstitués, intermédiaire dans le cas des cyclopeptides.

La deutération des groupements N — H ou N — H_2 (fig. 4) produit un déplacement de fréquence dans le rapport de 1 à 1/1,33 environ ; ce qui est conforme aux résultats obtenus dans le cas des amines [J. T. Edsall et H. Scheinberg (31)] ou de l'ammoniaque [Migeotte et Barker (75)].

On retrouve, là encore, deux bandes N — D dans le cas des amides monosubstitués : vers 4,00 μ (2 500 cm^{-1}) et 4,15 μ (2 410 cm^{-1}).

La présence de deux fréquences distinctes, dans le cas où il n'y a qu'un seul atome léger (H ou D) attaché à l'azote, ne peut s'expliquer qu'en faisant intervenir la coexistence de deux formes moléculaires. Il s'agit, soit de deux structures différentes, soit d'une même structure, engagée dans deux systèmes distincts de liaisons hydrogène.

Région de 6 microns

I. — Spectre normal de la liaison peptidique. — a) *Protéines et polypeptides.* — Nous avons étudié un grand nombre de protéines très diverses, animales et végétales, de provenances variées. Ces protéines ont été examinées sous forme de lames sèches. Pour éviter dans la mesure du possible de les dénaturer, la dessiccation a été faite sous vide à basse température.

Dans la région de 6 μ et jusque vers 8 μ, toutes les protéines présentent une analogie spectrale remarquable, qui apparaît bien dans le tableau ci-joint, où sont représentées les courbes d'absorption de certaines d'entre elles, très différentes les unes des autres (fig. 5).

L'analogie persiste malgré des dénaturations de toutes sortes, même très importantes, telles que l'ébullition ou le traitement par l'alcool bouillant. Ni la position, ni la profondeur des bandes ne sont modifiées. De même, la gélatine bichromatée et irradiée, totalement insoluble dans l'eau, n'a pas un spectre sensiblement différent de la gélatine ordinaire.

Les peptones et peptides naturels, obtenus par hydrolyse ménagée

---

paration du film [W. H. Rodebusch (87, p. 155)]. La bande que nous avons observée dans cette région est forte pour tous les cyclopeptides examinés. Certains ont été effectués sous la forme de poudre cristalline, selon la technique exposée dans le chapitre de technique expérimentale, il est impossible d'attribuer cette bande à une altération du produit dans ce cas.

de plus grosses molécules, présentent également des spectres semblables entre eux et à ceux des protéines (fig. 6) [Lenormant (6o)].

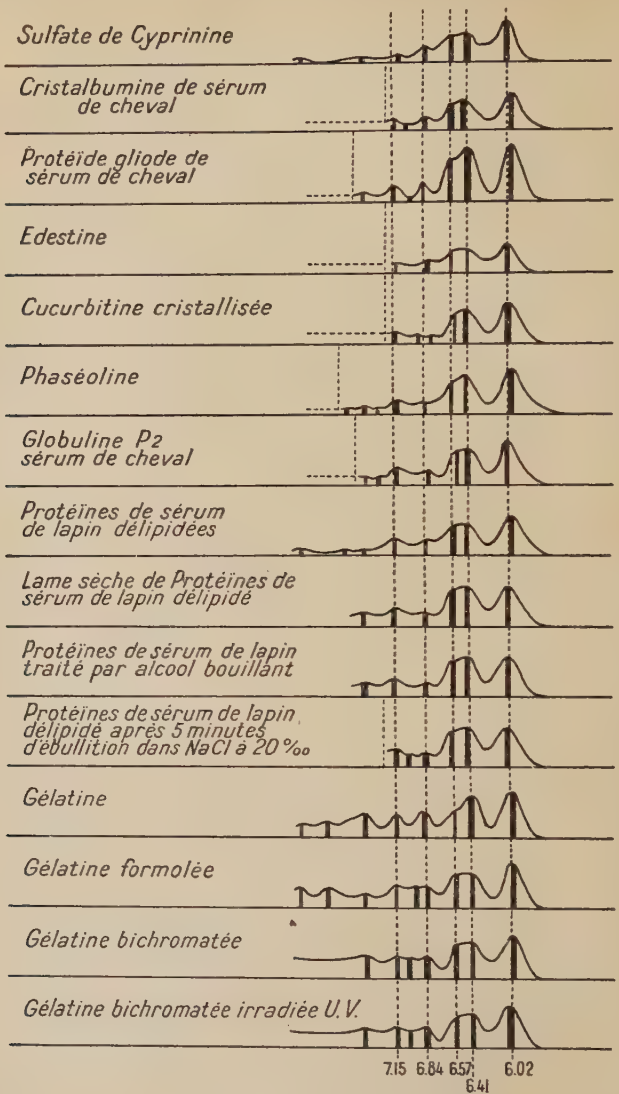
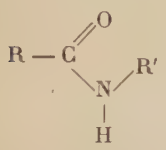


Fig. 5. — Protéines, région de 6 μ.

La remarquable fixité de la courbe d'absorption des peptides, quels que soient la dimension de la molécule, le traitement qu'elle

a subi et la nature des acides aminés qui la constituent, suggère l'existence d'un élément commun à l'origine des bandes observées. On le trouve dans le groupement — CO — NH —, qui assure l'enchaînement des acides aminés entre eux. Il est donc naturel de penser que l'absorption sélective des peptides, entre 5 et 8 μ, est due à peu près exclusivement à ce groupement, c'est-à-dire à la liaison peptidique.

L'hypothèse est confirmée par l'analyse spectrale des amides monosubstitués du type :



(fig. 7) [H. Lenormant (12)], qui, ainsi que nous l'avons vu précédemment, peut être considéré comme le type le plus simple et le plus pur de la liaison peptidique (Notons en passant la particulière intensité de la bande 6,40 μ et la faiblesse de la bande 6,00 μ des benzamides monosubstitués).

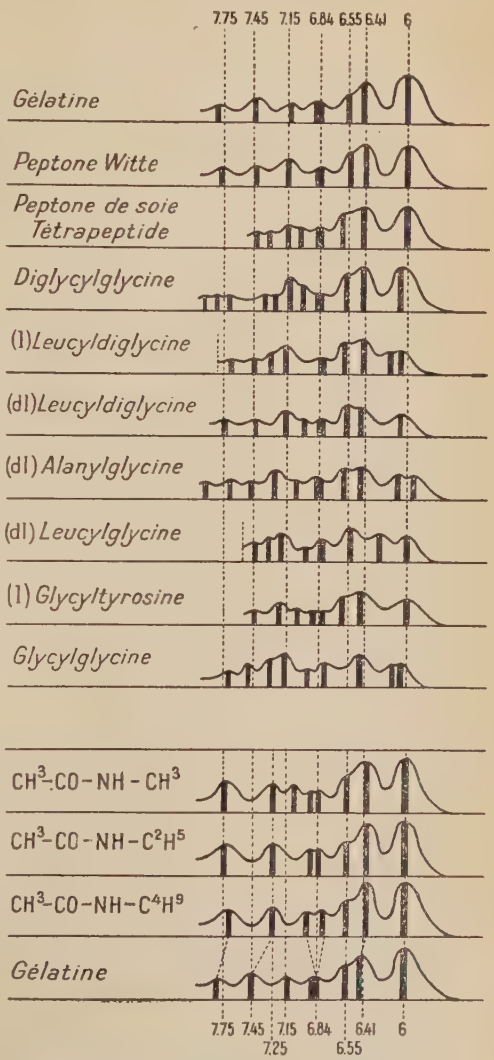


Fig. 6. — Peptides et amides monosubstitués, région de 6 μ.

Cette constatation est fort importante. Il est très difficile, en effet, d'aborder directement la structure de la liaison peptidique dans les peptides, parce que ces substances ne présentent pas une variété de constitution suffisante pour rendre leur étude fructueuse.

Les amides monosubstitués, au contraire, comprennent un grand nombre de corps très divers et de constitution chimique bien établie, dont les spectres apportent des renseignements précieux. Grâce à eux,

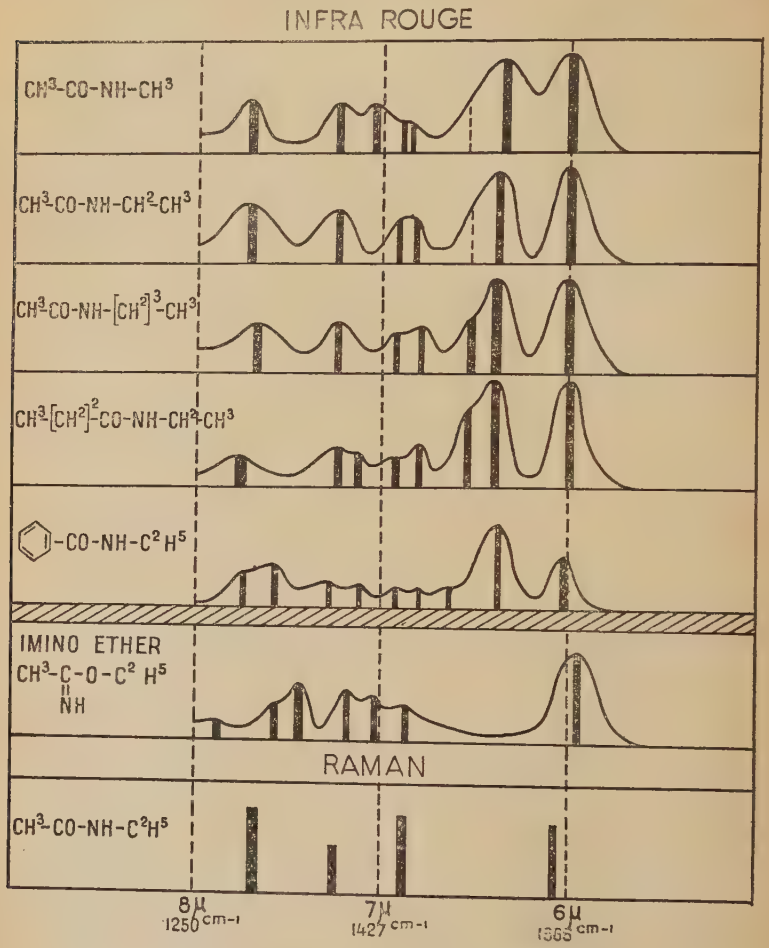


Fig. 7. — Amides monosubstitués et imino-éther, région de 6 μ.

il est possible de déterminer, avec une certaine précision, la structure de la liaison peptidique.

En raison de l'analogie spectrale existant entre eux et les peptides, les résultats obtenus peuvent être considérés comme valables pour ces derniers.

b) *Polyamides (nylons).* — Nous avons déjà indiqué la parenté des polyamides et des peptides qui provient de ce que le même mode d'enchaînement assure, dans les deux cas, l'union des constituants de la macromolécule.

La simplicité chimique de ces hauts polymères, qui, contrairement aux protides, ne contiennent pratiquement, en dehors de la liaison

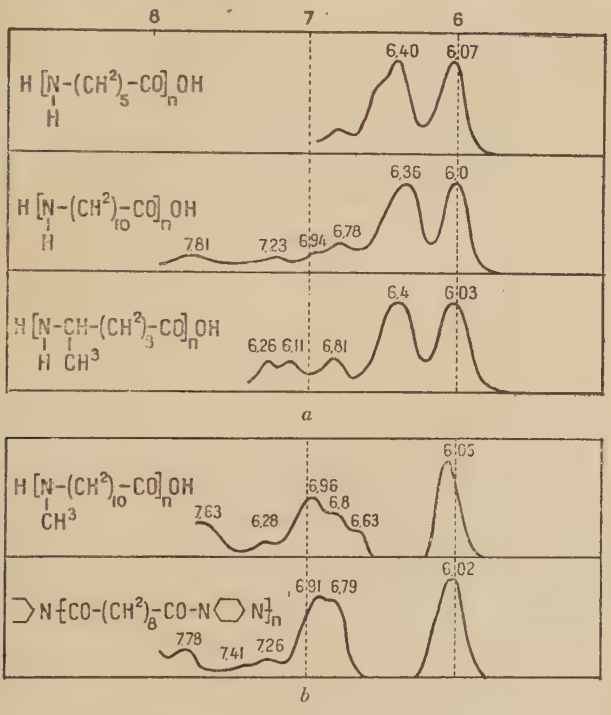


Fig. 8.

a. — Polyamides, région de 6 μ.
b. — Polyamides substitués sur l'azote, région de 6 μ.

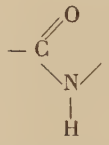
peptidique, que des groupements méthyléniques, rend leur étude particulièrement instructive parce que le spectre de la liaison peptidique y apparaît très pur.

Les fréquences propres de CH_2 sont connues et bien distinctes des bandes de la fonction — CO — NH, avec lesquelles on ne peut les confondre. D'autre part, les groupements terminaux COOH et NH_2 sont suffisamment rares, étant donné la grande longueur des chaînes macromoléculaires, qui groupent une centaine de monomères, pour que l'absorption qu'ils provoquent soit très faible par rapport à celle

des autres éléments, et ne perturbe pas la courbe expérimentale obtenue.

Précisément, ainsi que l'ont constaté Darmon et Sutherland (24) et R. Aelion et nous-même (2), le spectre des polyamides normaux, c'est-à-dire non substitués sur l'azote, est absolument semblable à celui des peptides et des amides monosubstitués (fig. 8).

c) *La liaison peptidique.* — Les spectres dont nous venons de parler, notamment ceux des amides monosubstitués, permettent de préciser les caractères essentiels de la courbe d'absorption propre de la liaison peptidique dans la région de 6 μ. Cette courbe est dominée par deux très fortes bandes, de fréquences pratiquement invariables, situées respectivement vers 6,00 μ (1 666 cm^{-1}) et vers 6,40 μ (1 560 cm^{-1}). Ce sont ces deux bandes qui sont caractéristiques du groupement :



Il existe d'autres bandes mais moins intenses que les précédentes vers 6,84 μ (1 460 cm^{-1}) moyenne, 7,00 μ (1 428 cm^{-1}) moyenne, 7,15 μ (1 390 cm^{-1}) moyenne et 7,40 à 7,50 μ (1 351 à 1 330 cm^{-1}) moyennes. Ces bandes d'ailleurs variables d'une substance à l'autre, ne sont pas spéciales à la liaison peptidique, on les retrouve dans les spectres de toutes les substances organiques.

Il s'agit, pour la plupart, de bandes correspondant aux vibrations de déformation des groupements méthyles et méthylènes contenus dans la molécule (1).

II. — Spectres anormaux. — a) *Les peptides courts.* — Dans certains cas le spectre des peptides est moins simple que dans les cas étudiés jusqu'ici. Ce phénomène se présente lorsqu'il s'agit de peptides courts, de bas poids moléculaire, tels que les tri et di-peptides (fig. 7).

Sauf la diglycylglycine, qui possède une courbe d'absorption sem-

(1) Entre 6,80 et 7,50 μ, on peut prévoir une série de bandes plus ou moins complexes, correspondant aux vibrations de déformation des groupements CH_2 et CH_3.

Le groupement CH_2 possède une vibration de déformation placée aux environs de 6,80 μ et dépendant peu du reste de la molécule.

Le groupement CH_3 présente, en principe, deux fréquences de déformation actives dans l'infra-rouge, l'une simple, l'autre double dégénérée. Mais, du fait que l'axe de symétrie ternaire de ce groupement ne constitue généralement pas un axe de symétrie pour l'ensemble de la molécule, la dégénérescence est levée et il existe trois fréquences distinctes, une symétrique et deux anti-symétriques qui se situent vers 7,50, 7,10 et 6,80 μ.

blable à celle des peptides lourds et des amides monosubstitués, le spectre de ces corps est compliqué par la présence de bandes nouvelles, qui masquent plus ou moins les fréquences propres de la liaison peptidique.

Il y a lieu de penser que ces bandes supplémentaires sont dues aux radicaux NH_2 et COOH, qui sont relativement nombreux par rapport aux groupements — CONH — [Lenormant (61)]. Ces radicaux présentent, en effet, une absorption sélective dans la région de 5 à 8 μ, essentiellement variable d'ailleurs, comme leur structure, avec les conditions expérimentales.

Dans les peptides lourds, au contraire, malgré la présence d'assez nombreux acides aminés à chaîne latérale polaire, la proportion de NH_2 et COOH reste faible par rapport aux liaisons peptidiques et leurs bandes propres sont assez peu intenses pour que la courbe d'absorption n'en soit pas modifiée.

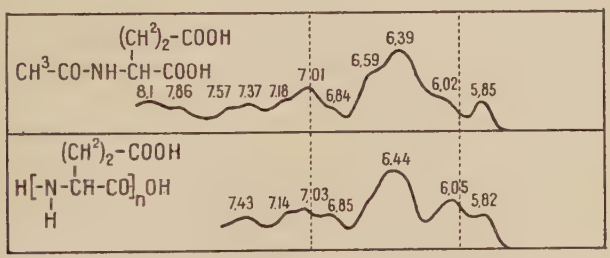
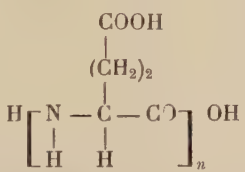


Fig. 9. — Peptides acides, région 6 μ.

b) *Les peptides acides.* — L'haptène capsulaire de *Bacillus anthracis* est un peptide fortement acide, formé par la polycondensation de l'acide glutamique (1).



Son spectre est assez curieux, par l'importance anormale de la bande 6,40 μ (1 560 cm^{-1}) relativement à la bande 6,00 μ (1 666 cm^{-1}) et surtout par le fait que la bande caractéristique du carboxyle (5,82 μ), fixé sur la chaîne latérale, reste très faible (fig. 9), alors que géné-

(1) Ce produit a été extrait par M. P. Schæffer, qui a également préparé l'acide acétyl-glutamique dont il est question dans le même paragraphe. Nous le remercions vivement de nous avoir donné des échantillons de ces intéressantes substances.

ralement cette bande est très forte (voir le spectre de $HC(=O)-N(H)-CH_2-COOH$, chapitre : Résultats expérimentaux).

La courbe d'absorption de l'acide acétyl-glutamique, substance qui s'apparente assez étroitement à l'haptène capsulaire de *B. anthracis* est plus curieuse encore. Seule la bande 6,40 μ est forte ; la bande 5,85 μ, malgré l'existence ici de deux carboxyles, reste assez faible ; la bande 6,00 a presque totalement disparu (fig. 9).

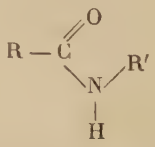
c) *Les cyclopeptides.* — Le cas des peptides courts et des peptides acides n'est qu'une intéressante anomalie, mais n'apporte, en réalité, rien de particulier pour l'étude de la liaison peptidique. Il n'en est pas de même pour les cyclo-peptides, qui constituent une exception remarquable.

Qu'il s'agisse en effet de lactames ou de dicétopipérazines le spectre ne présente qu'une seule bande vers 6 μ, d'ailleurs légèrement déplacée vers les courtes longueurs d'onde (5,95 μ-1 680 cm^{-1}), par rapport à la bande correspondante des peptides normaux (6,00 μ-1 666 cm^{-1}). La bande 6,40 μ (1 560 cm^{-1}) n'existe pas (fig. 10) [H. Lenormant (66)]. Le spectre garde une grande simplicité, même dans le cas de molécules complexes, telles que la succinimide.

Il apparaît ainsi, qu'à la liaison peptidique normale, caractérisée par les deux bandes 6,00 μ (1 666 cm^{-1}) et 6,40 μ (1 560 cm^{-1}), on puisse opposer la liaison peptidique faisant partie d'un cycle et caractérisée par une seule bande à 5,95 μ (1 683 cm^{-1}).

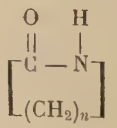
Le fait est d'une grande importance et permet de déterminer l'une des conditions d'existence de la bande 6,40 μ (1 560 cm^{-1}).

Condition stérique, la bande 6,40 μ ne se rencontrant que dans les cas ou la structure générale permet au substituant d'occuper une position cis par rapport à l'oxygène :



Forme cis

Inversement, chaque fois que la structure générale de la molécule impose au premier carbone N-substitué une position trans par rapport à l'oxygène, la bande 6,40 μ manque :



Forme trans

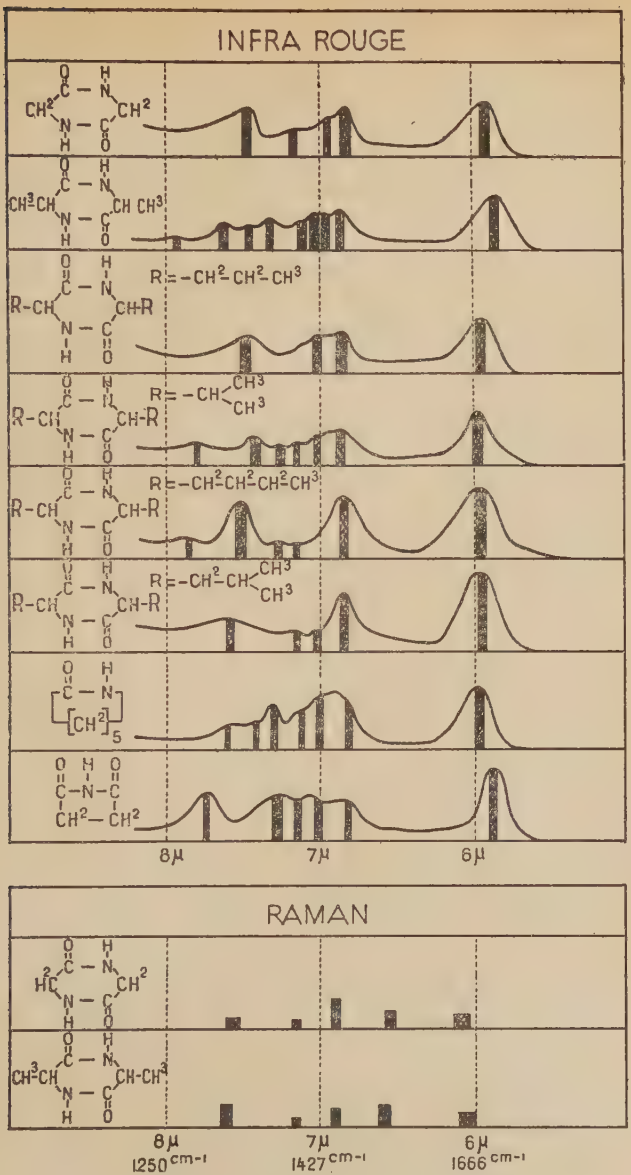


Fig. 10. — Dicétopipérazines et lactames, région 6 μ.

III. — Modifications expérimentales de la liaison peptidique. — Il est possible de modifier de diverses façons la courbe d'absorption que

donnent les peptides et les amides monosubstitués dans la région de 6 μ.

Ces modifications sont de trois sortes :

a) Modifications irréversibles provoquées par la destruction hydrolytique de la liaison peptidique.

b) Modifications dues à une action sur l'hydrogène amidé, ou à sa substitution par un atome différent.

c) Modifications apportées par le changement du radical fixé sur l'azote.

Les deux dernières surtout sont intéressantes, car elles permettent de déterminer le rôle que jouent, dans l'apparition des bandes, d'une part l'hydrogène de la fonction amide, d'autre part la nature du substituant et, par là-même, de préciser leur influence sur la structure de la liaison amide.

a) *Modifications dues à l'hydrolyse.* — L'hydrolyse totale, notamment l'hydrolyse acide, qui détruit toutes les liaisons peptidiques, altère considérablement le spectre des peptides (fig. 11).

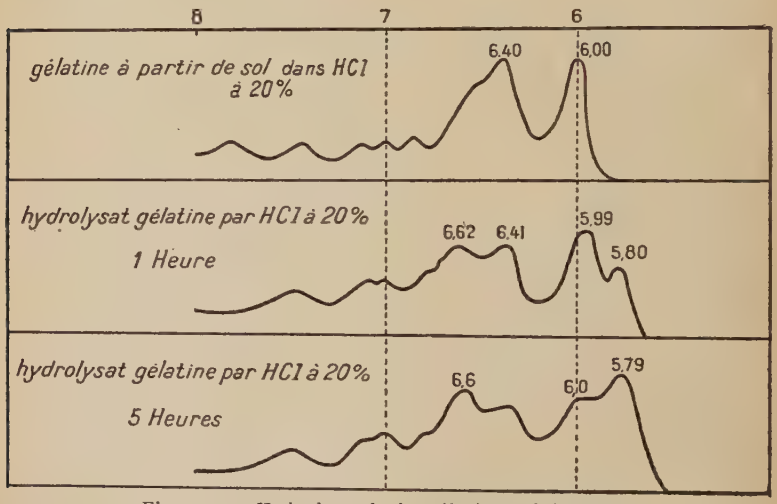


Fig. 11. — Hydrolyse de la gélatine, région 6 μ.

Il survient alors une forte bande vers 5,80 μ (1 725 cm^{-1}), due à la libération des carboxyles. En effet les acides aminés se détachent de la chaîne peptidique sous forme de sels de l'acide utilisé comme agent d'hydrolyse. La salification du groupe aminé libère complètement la fonction acide, qui prend alors la structure et le spectre qu'elle possède dans les acides carboxyliques simples [Sannie et Poremski (90), Klotz et Dieter M. Gruen (47), H. Lenormant (62)].

A l'état normal, les acides aminés sont sous la forme d'ions doubles $^{+}\left[\begin{array}{c} R \\ | \\ {}_3HN - CH - COO \end{array}\right]^{-}$. [H. Lenormant (62-64), C. Duval et J. Lecomte (29)]. Le groupement carboxyle ionisé présente alors une structure particulière, qui a été étudiée par C. Duval, J. Lecomte et F. Douville (30). Il y a équivalence des deux atomes d'oxygène, et l'on ne peut identifier la présence d'un groupement carbonyle C = O. La bande caractéristique de ce groupement à 5,80 μ n'existe pas. En milieu acide, il y a rétrogradation de l'ionisation du carboxyle, qui reprend une structure dissymétrique et la bande 5,80 μ reparaît.

Au cours de l'hydrolyse acide se manifeste aussi un maximum d'absorption vers 6,60-6,70 μ (1 515-1 480 cm^{-1}) dû au groupement NH_3 ionisé. On le trouve également dans le cas des acides aminés et surtout de leurs chlorhydrates. Il témoigne de l'ionisation de la fonction aminée.

b) *Modifications dues à une action sur l'hydrogène amide ou à sa substitution. — Rôle de l'hydrogène.* — Qu'il s'agisse de l'une ou de l'autre variété de peptides linéaires ou cycliques, il est possible de provoquer des modifications spectrales importantes et réversibles, en faisant varier convenablement les conditions expérimentales.

Ces modifications sont particulièrement frappantes dans le cas des cyclopeptides. La courbe d'absorption se transforme complètement, par simple séjour du cyclopeptide en milieu convenablement alcalin, en se plaçant dans les conditions réalisées par Levenne et ses collaborateurs au cours de leurs expériences de racémisation des cyclopeptides (67).

La bande 5,95 μ (1 683 cm^{-1}) s'affaiblit et disparaît à peu près complètement, tandis qu'apparaît une bande nouvelle à 6,40 μ (1 560 cm^{-1}) qui grandit et finit par exister seule (fig. 12).

Il est remarquable de constater que ces transformations suivent la même évolution dans le temps, que la racémisation. Elles sont peu accentuées au début et presque totales au bout de 24 heures.

Enfin et surtout, si l'expérience a été bien conduite, elles sont parfaitement réversibles par retour à la neutralité ou acidification (1), le spectre redevient normal tandis que la racémisation persiste. Ceci n'est point surprenant, la modification de structure, qui est à l'origine des variations d'absorption, dépend directement de la réaction du

(1) Une solution de dicétopipérazine dans HONa N/10 conservée 5 ou 6 heures à la glacière, et séchée sur une lame de fluorine, sous vide à la température de 15 à 18 degrés, donne un spectre très modifié avec une bande à 6,40 μ très forte. La lame sèche reprise par quelques gouttes (2 ou 3) de ClH N/10 froid et remise à sécher dans les mêmes conditions, présente le spectre normal de la dicétopipérazine.

milieu. Elle est réversible, tant que la liaison peptidique n'est pas rompue. La racémisation, au contraire, qui apparaît grâce aux possibilités de la structure anormale, reste acquise et se trouve même fixée par le retour à la structure normale inactive.

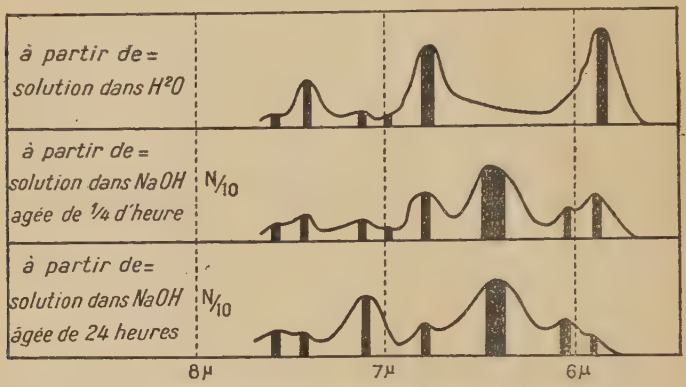


Fig. 12. — Dicétopipérazine en milieu alcalin, région 6

Les modifications spectrales des peptides linéaires, par simple séjour en milieu alcalin sont, tout comme les phénomènes de racémisation, moins marquées et plus difficilement décelables. Par contre,

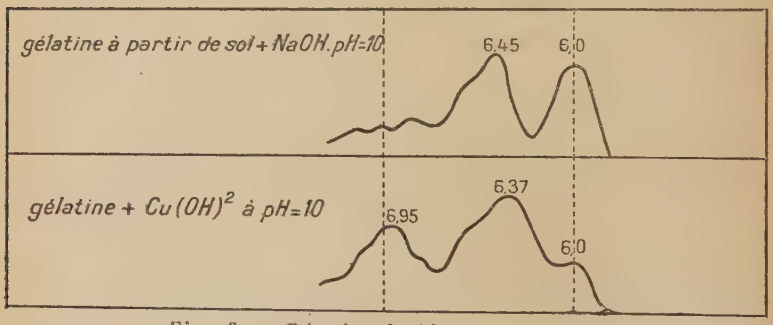
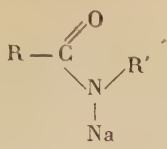


Fig. 13. — Réaction du biuret, région 6 μ.

si l'on réalise l'expérience en présence d'un sel de cuivre, on constate, en même temps qu'apparaît la forte coloration violette caractéristique de la réaction du biuret, d'importantes transformations de la courbe d'absorption. Les bandes de la liaison peptidique s'effacent. Une série de bandes nouvelles apparaissent entre 6,40 μ (1 538 cm^{-1}) et 6,10 μ (1 640 cm^{-1}) qui témoignent de l'altération de structure du groupement — CO — NH — (fig. 13).

Des phénomènes analogues peuvent être observés à propos des amides mono-substitués et de leurs dérivés sodés [H. Lenormant (66)] :



Ces derniers ont des spectres bien différents de ceux des amides dont ils dérivent. La bande 6,00 μ (1 666 cm^{-1}) disparaît à peu près complètement, tandis que la bande 6.40 μ (1 560 cm^{-1}) généralement un peu déplacée prend une importance considérable. En même temps,

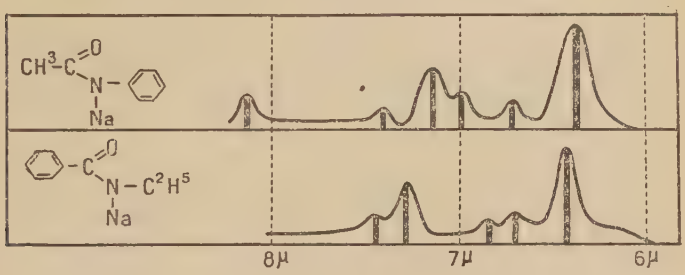


Fig. 14. — Amides mono-substitués sodés, région 6 μ.

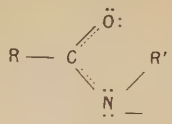
on voit généralement se renforcer une bande entre 7,10 et 7,51 μ (fig. 14).

En présence d'eau (1), le dérivé sodé se décompose, l'amide est régénéré et reprend sa courbe d'absorption normale.

Les phénomènes observés à propos des peptides en milieu alcalin et des amides mono-substitués sodés, sont évidemment de semblable nature. Ils sont dus à la substitution de l'hydrogène amidé par le sodium. Etant donné le caractère fortement électro-positif de ce dernier, qui ne contracte guère que des liaisons de caractère électrostatique, on peut, pour parler d'une manière plus générale, dire que

(1) Ces dérivés sont très instables. La vapeur d'eau de l'atmosphère suffit à les décomposer rapidement, surtout en couche mince. Pour obtenir un spectre dans de bonnes conditions, nous avons prélevé, à l'aide d'une pipette, de fins cristaux, protégés par du benzène anhydre. Ils étaient déposés avec le benzène protecteur sur une lame de sel gemme et écrasés par une seconde lame ; la préparation était alors lutée à la paraffine. Sous cette faible épaisseur, le benzène n'est pas gênant. Il suffit de retirer la seconde lame de sel et d'abandonner quelques minutes la préparation à l'air libre pour que l'amide soit régénéré.

les modifications spectrales et structurales sont dues à l'ionisation de la troisième valence de l'azote :



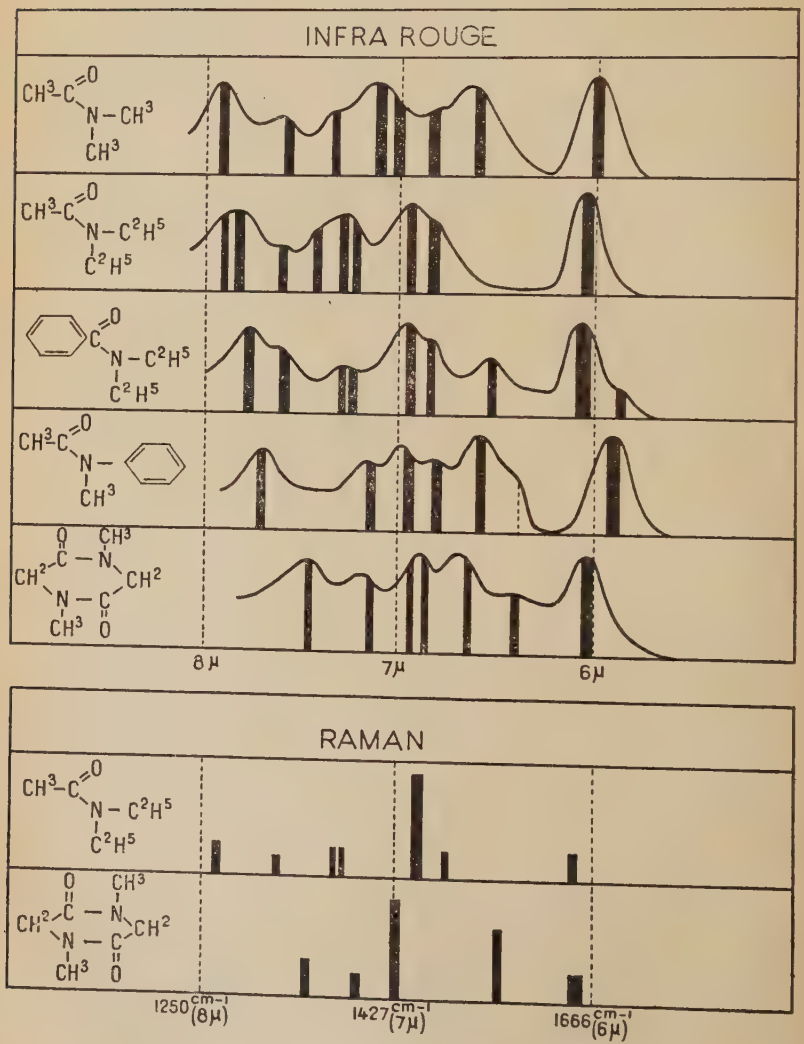


Fig. 15. — Amides disubstitués, région 6 μ.

Inversement, si l'on substitue à l'hydrogène d'un amide mono-substitué un atome essentiellement covalent tel que le carbone, la bande 6,40 μ disparaît complètement (fig. 15 et 8*b*), tandis que se

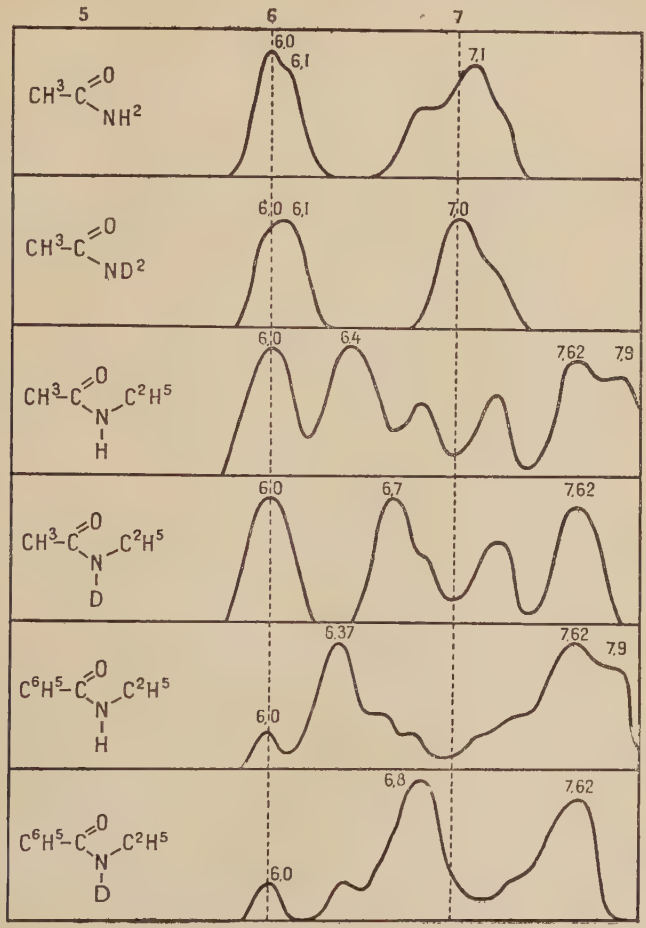


Fig. 16. — Amides deutérés, région de 6 μ.

renforce la bande 6,00 μ. Le phénomène est particulièrement net pour les benzamides substitués.

La substitution de l'hydrogène par du deuterium (1) entraîne la dis-

(1) Cette substitution s'obtient très aisément en faisant réagir CH_3 — COON sur le dérivé sodé de l'amide mono-substitué en milieu aqueux lourd ou, plus simplement, par simple échange, en dissolvant l'amide dans l'eau lourde. Pour que la deutération soit complète ou presque, il faut plusieurs dissolutions successives dans une nouvelle quantité d'eau lourde.

parition de la bande 6,40 μ, tandis qu'apparaît une forte bande entre 6,70 et 6,82 μ (fig. 16). Comme il n'y a pas de modification dans les groupements CH, CH_2 ou CH_3, que peut contenir la molécule, il est difficile de penser que cette nouvelle bande est autre chose que la bande 6,40 μ déplacée.

De toutes manières, les changements spectraux, apportés par les variations du second substituant de l'azote, mettent en évidence le rôle de l'hydrogène dans la détermination du spectre, et par conséquent dans la structure des amides monosubstitués.

Les spectres de ces derniers s'apparentent à la fois à ceux de leurs dérivés sodés et à ceux des amides disubstitués.

L'hydrogène paraît ainsi intervenir comme un atome à la fois ionique et covalent, ce qui est conforme aux propriétés générales de cet élément.

c) *Modifications apportées par les variations de nature du substituant.* — Qu'il s'agisse des protéines, peptides, amides ou nylons,

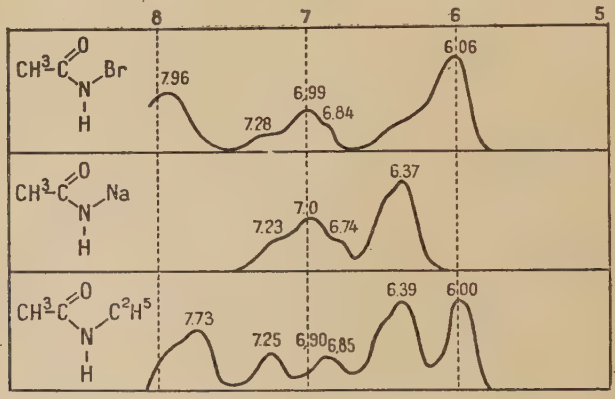
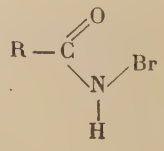


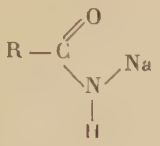
Fig. 17. — Effet de l'électro-activité du substituant, région de 6 μ.

le N — substituant est un atome de carbone, c'est-à-dire essentiellement covalent et très faiblement électro-actif. Il est curieux de constater les perturbations spectrales considérables, qui surviennent lorsqu'il est remplacé par un atome fortement électro-actif. Elles sont inverses, selon que l'électro-activité est positive ou négative.

Lorsque le substituant est fortement électro-négatif (Br), la bande 6,40 μ n'existe pas et l'on trouve seulement la bande 6,00 μ (fig. 17) :



Inversement, le dérivé sodé d'un amide, que l'on peut considérer comme un amide monosubstitué par un radical fortement électropositif, ne présente que la bande 6,40 μ (fig. 17) :



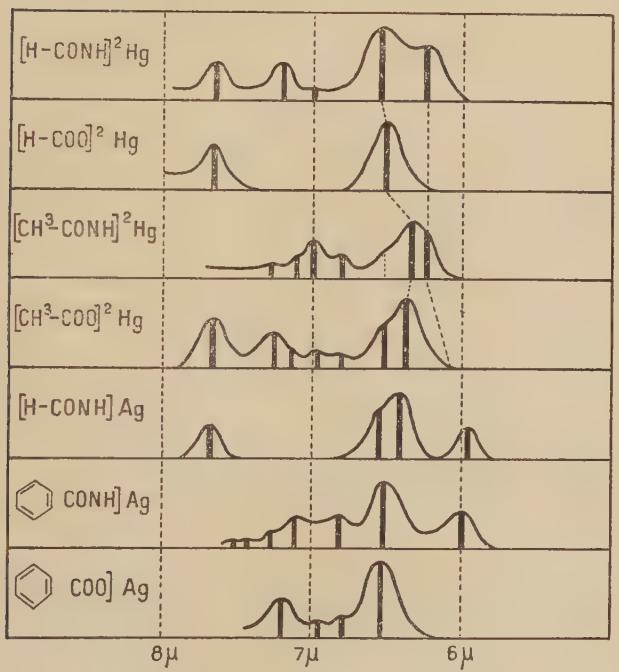
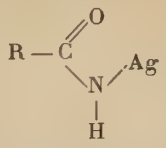


Fig. 18. — Dérivés métalliques, région de 6 μ.

De même qu'au paragraphe précédent, nous avons vu l'hydrogène se comporter comme un élément à la fois covalent et électrovalent, nous constatons ici que le carbone se situe comme un atome neutre entre les deux variétés extrêmes d'atomes électro-actifs. Sa présence donne à la courbe spectrale une allure qui tient à la fois de l'un et de l'autre des cas limites (fig. 18).

Les dérivés de métaux tels que l'argent, le cuivre ou le mercure, qui outre leur possibilité de donner des ions, ont une forte tendance

à former avec l'azote des complexes coordinés, occupent dans cette classification une place assez voisine du carbone :



Leurs spectres ont une très forte bande à 6,40 μ et une plus faible à 6,00, quelquefois déplacée à 6,15 μ (1 626 cm^{-1}) (fig. 18).

Région de 7 a 12 microns

Mis à part les travaux anciens et disparates que nous avons cités dans l'introduction et qui n'ont qu'un intérêt historique, il y a fort peu de publications concernant le spectre des peptides entre 7 et 12 microns. Il convient cependant de citer la très intéressante tentative de Astbury, Dalgliesh, Darmon et Sutherland (9).

Ces auteurs ont étudié des polymères de plusieurs amino-acides et ont constaté qu'ils présentent des variations notables que l'on peut attribuer à la dissemblance des chaînes latérales. Dans une certaine mesure, le spectre des copolymères est la somme des spectres des polymères ; cependant certaines fréquences disparaissent, tandis qu'il en apparaît de nouvelles. Les bandes apportées par certains acides aminés sont suffisamment caractéristiques pour que, dans des cas d'ailleurs rares, on puisse les identifier non seulement dans un copolymère simple, mais encore dans une molécule protéique. Toutefois, il est impossible de faire une analyse réelle, même grossière, d'une molécule aussi complexe.

Les recherches très succinctes, que nous avons effectuées dans cette région avaient pour but seulement d'obtenir quelques renseignements généraux pour aider à l'interprétation des résultats obtenus dans la région de 6 microns. Elles ont porté sur quelques amides et peptides ordinaires et sur quelques amides deutérés sur l'azote.

I. — Amides et peptides ordinaires. — Un rapide examen des tableaux 19 et 20 montre combien la courbe d'absorption, au delà de 7,5 μ (1 333 cm^{-1}) peut être variable, d'un composé à l'autre. Les bandes sont pour la plupart actuellement impossibles à identifier. Elles appartiennent aux chaînes hydrocarbonées que contient la molécule.

Cependant, il faut mettre à part le système de bandes situé entre 7,5 μ et 9,0 μ qui, malgré leur faiblesse dans les peptides proprement dits, semblent dues, en partie du moins, à la liaison peptidique elle-même ou à sa présence dans la molécule.

Il s'agit généralement d'une bande plus ou moins nettement dédoublée en deux composantes de fréquences voisines. Lorsque la liaison peptidique est incluse dans un cycle, dans la caprolactame par exemple, les deux fréquences sont mieux séparées, et toutes deux déplacées vers les grandes longueurs d'onde. Les dicétopipérazines n'ont qu'une seule bande assez faible vers 7,50 μ. Il est très probable que

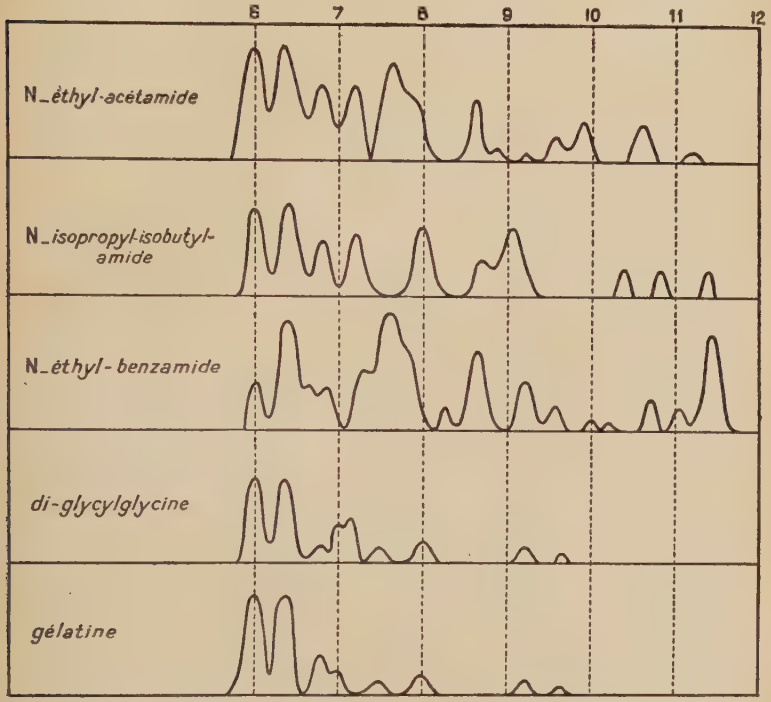


Fig. 19. — Amides monosubstitués et peptides, région de 5 à 12 μ.

la faiblesse de la bande présente, et la disparition de l'autre composante, sont dues à l'existence d'un centre de symétrie dans la molécule.

Les amides disubstitués paraissent avoir la plus grande régularité. Cycliques ou non, ils possèdent deux maxima d'absorption distincts, situés toujours à peu près à la même place, entre 7,50 μ et 8,10 μ.

Dans tous les cas, les bandes observées sont à rapprocher de celles que l'on rencontre, à peu près aux mêmes fréquences, dans les esters d'acides carboxyliques et, plus généralement, chaque fois qu'il existe un groupement C = O (fig. 21).

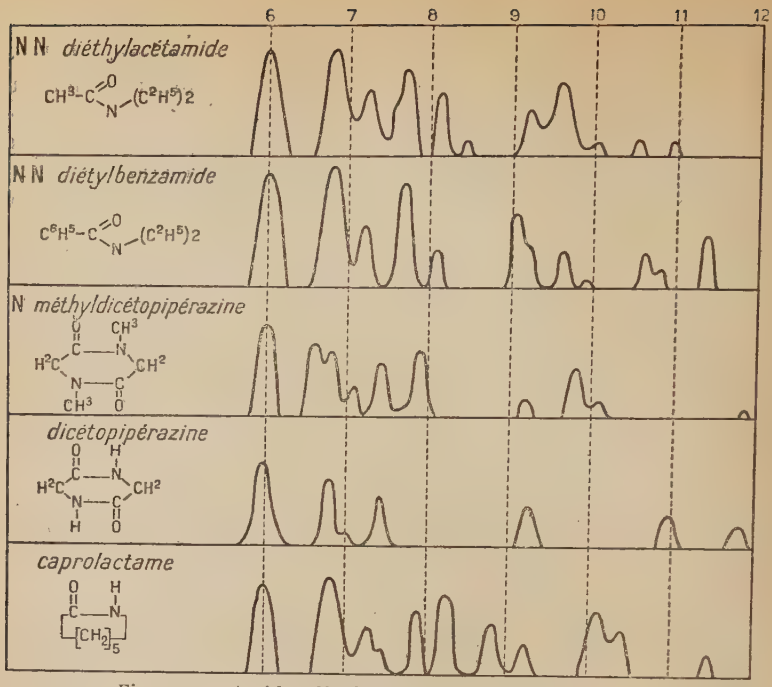


Fig. 20. — Amides disubstitués, région de 5 à 12 μ.

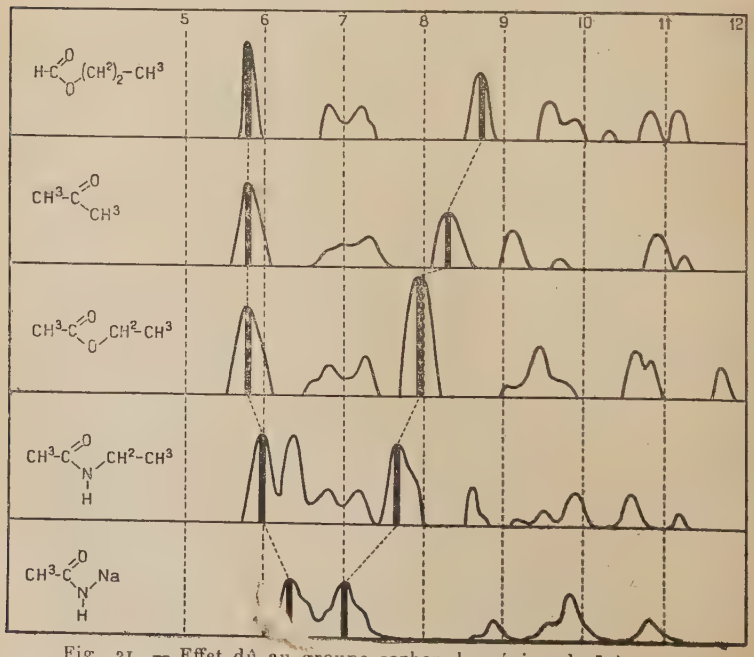


Fig. 21. — Effet dû au groupe carbonyle, région de 5 à 17 μ.

Elles ont été fréquemment attribuées dans ce cas à la liaison C — O, perturbée par le voisinage du carbonyle. Dans le cas des amides, il faudrait donc les rapporter à C — N, mais ceci, nous le verrons plus tard, est une simplification peut-être excessive.

II. — Amides deutérés sur l'azote. — Richards et Thompson (86) ayant récemment proposé, comme nous le verrons plus loin, d'attribuer la bande 6,40 μ (1 560 cm^{-1}) des amides monosubstitués à une

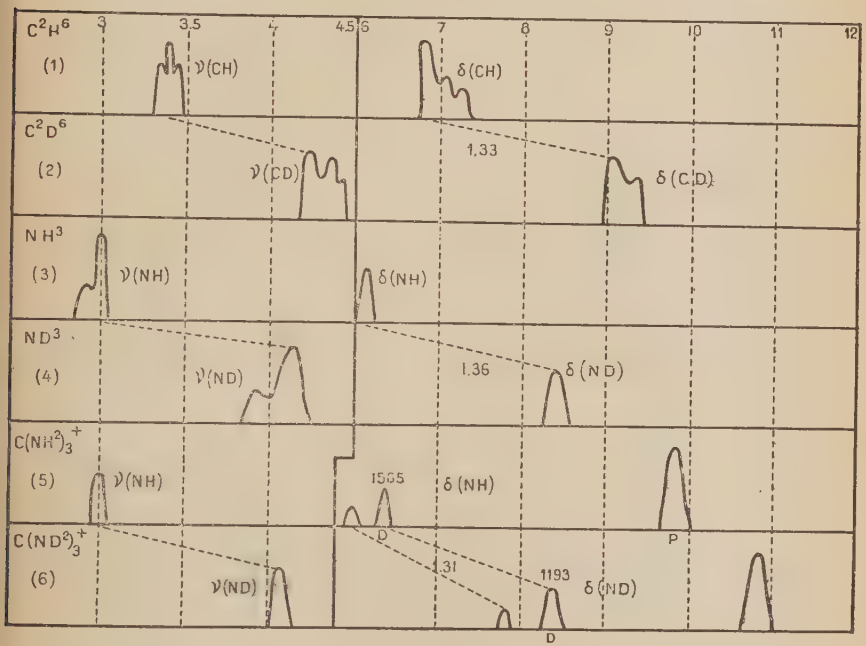


Fig. 22. — Effet de deutération :
1) d'après Crawford, Avery et Linnet (21) ;
2) d'après Stitt (100) ;
3) d'après Dennisson et Hardy (25) ;
4) d'après Migeotte et Barker (75) ;
5) et 6) d'après Otvos et Edsall (77).

vibration de déformation δ(N — H), nous avons pensé pouvoir infirmer ou confirmer cette hypothèse par l'examen d'amides monosubstitués deutérés sur l'azote ; l'effet de la substitution de l'hydrogène par du deutérium devant provoquer un déplacement des vibrations N — H de l'ordre de $1/\sqrt{2}$, plus exactement de 1/1,3 à 1/1,36, la valeur 1/1,33 étant la plus courante [Hertzberg (44), Halverson (39)]. Nous avons vu, lors de l'examen de la région de 3 à 4 microns, que

les fréquences des vibrations de valence $\nu(N-H)$ et $\nu(N-D)$ sont effectivement dans le rapport 1/1,33-1/1,34 (fig. 3 et 4).

Un exemple de la généralité de ce phénomène est donné dans le tableau 22.

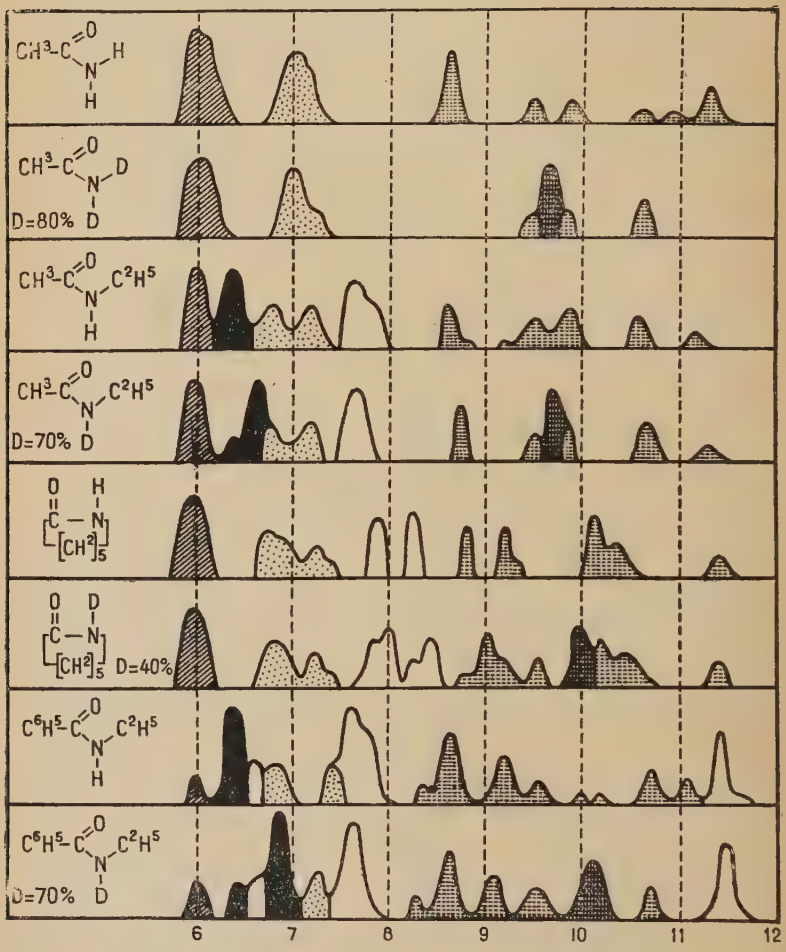


Fig. 23. — Amides mono-deutérés, région de 5 à 12 μ.

Dans le cas de la bande 6,40 μ (1 560 cm^{-1}) nous pensions que si elle était due à $\delta(N-H)$, la deutération la déplacerait jusque vers 8,60 μ-9,00 μ (1 164-1 111 cm^{-1}). Il n'en est rien et l'effet d'isotopie

semble autrement complexe (fig. 23). La bande 6.40 μ disparaît bien, comme nous l'avons signalé déjà lors de l'étude de la région de 6 microns, mais pour être remplacée par une bande de fréquence peu différente : 6,70 μ-6,80 μ (1 490-1 470 cm^{-1}) (1). En même temps apparaît une bande d'intensité plus faible que les précédentes variant entre 9,60 μ et 10,10 μ (1 040 et 990 cm^{-1}). Le rapport de fréquence de cette bande avec la bande 6,40 μ est de 1/1,50 à 1/1,56. Ces valeurs sont trop différentes de la normale pour que l'identification proposée soit maintenue et l'interprétation devient, nous le verrons, assez délicate.

Le cas de l'acétamide est particulièrement frappant (fig. 23), avec l'apparition, pour le produit deutéré, d'une forte bande à 9,60 μ (1 042 cm^{-1}), qui paraît remplacer la bande 8,63 μ (1 160 cm^{-1}) du produit normal.

Nous avons tenté de deutérer la caprolactame, par la méthode d'échange (voir note p. 40), sans y parvenir d'une manière satisfaisante ; la deutération reste très incomplète : 20 à 30 o/o environ, d'après la profondeur relative des bandes N — H et N — D dans la région de 3 à 4 microns, contre 70 à 80 o/o dans les mêmes conditions pour les autres amides. C'est pourquoi le spectre présenté est assez peu différent de celui de la caprolactane normale. Notons cependant la présence d'une bande nouvelle, d'intensité moyenne à 10 μ (1 000 cm^{-1}), ainsi qu'un dédoublement des bandes 7,90 μ-8,25 μ-8,82 μ (1 265-1 213-1 136 cm^{-1}) dû vraisemblablement à un déplacement léger de ces fréquences dans la portion deutérée du produit.

Schématiquement, la deutération sur l'azote, quel que soit le type d'amide non ou monosubstitué, cyclique ou non, a pour effet dans tous les cas de faire apparaître une bande nouvelle entre 9,60 μ (1 040 cm^{-1}) et 10,10 μ (990 cm^{-1}), et de déplacer légèrement la plupart des autres bandes. Dans le cas particulier des amides monosubstitués, la bande 6,40 μ (1 560 cm^{-1}) subit simplement un déplacement vers les grandes longueurs d'onde de l'ordre de 100 cm^{-1}.

---

(1) Il paraît également y avoir disparition d'une des bandes du massif situé entre 7 50 μ et 8,10 μ (1 333 et 1 234 cm^{-1}), mais ceci est assez délicat à préciser et même à affirmer.

TROISIÈME PARTIE

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS ET STRUCTURE DE LA LIAISON PEPTIDIQUE

I

RAPPEL DES INTERPRÉTATIONS PROPOSÉES PRÉCÉDEMMENT

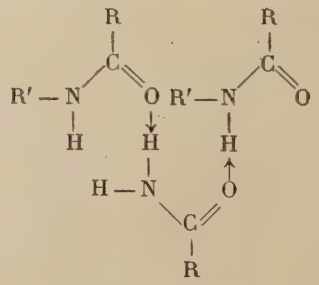
Les anomalies spectrales que présente la liaison peptidique et plus généralement les amides, tant dans la région de 3 μ que dans celle de 5 et 8 μ, ont été l'objet de plusieurs interprétations différentes. Chacune de ces interprétations peut être défendue avec de bons arguments; toutes sont également critiquables. Elles contiennent leur part de vérité, mais aucune n'est suffisante à elle seule pour rendre compte de toutes les anomalies constatées, et *il semble bien qu'il soit nécessaire de faire intervenir à la fois plusieurs phénomènes pour les expliquer.*

I. — Interprétation de Buswell et de Rodebusch (14-15-16-87-88). — Nous avons déjà vu, lors de l'étude de la région de 3 μ, l'interprétation que ces auteurs ont donnée de leurs résultats dans ce domaine. Ils ont eu le mérite, non pas d'attirer l'attention sur l'existence de liaisons hydrogène, ce qui avait été fait par R. et M. Freymann (36-37), mais de bien préciser les caractères de celles-ci.

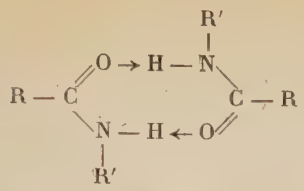
Ils purent rendre parfaitement compte du déplacement de fréquence observé et du dédoublement de la bande N — H, par la notion de deux variétés possibles de liaisons hydrogène intermoléculaires.

L'une simple et l'autre double formant un anneau dimérien semblable à celui des acides.

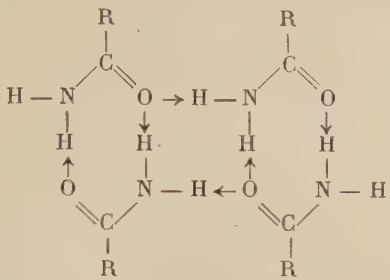
Liaison hydrogène simple :



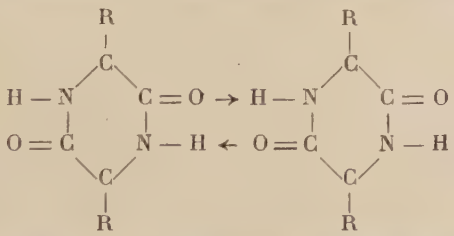
Liaison hydrogène double :



Les deux systèmes de liaisons pouvant se trouver réunis sur la même molécule, dans le cas des amides non substitués :



Le cas des cyclopeptides paraît avoir un peu embarrassé les auteurs. En effet ces substances présentent aussi deux bandes N — H, alors que les dispositions spaciales, déterminées par les clichés de rayons X, ne s'accordent qu'avec un seul type de liaisons hydrogène :



Nous verrons plus loin comment on peut interpréter ce phénomène. Le mérite de Buswell et Rodebush est d'avoir mis en évidence quelques éléments essentiels de la structure de la liaison peptidique :

— l'association des molécules entre elles, au moins à l'état pur ou en solution concentrée ;

— la possibilité de former des associations avec le solvant lorsqu'il est lui-même convenablement polaire ;

— l'activité très grande de l'hydrogène fixé à l'azote.

II. — Interprétation de Sannie et Poremski (91). — Sannie et Poremski qui étudièrent le spectre de diffusion des amides entre 1 700 et 1 200 cm^{-1}, proposèrent pour rendre compte de leurs consta-

tations, l'existence d'un grand nombre de formes en équilibre tautomère : forme iminoéther, forme cétonique, formes associées, forme ionique en milieu acide, forme de résonance.

Ces auteurs ont en outre attiré l'attention sur la position spéciale de l'atome d'hydrogène qui, lorsqu'il est situé en cis par rapport à l'oxygène, peut atteindre une situation privilégiée h' (fig. 24) favorisant la chélation ; il est vrai au prix d'une assez forte variation de l'angle de valence $\widehat{CNH}$. L'hydrogène se comporterait alors comme s'il était indifféremment lié à l'azote ou à l'oxygène.

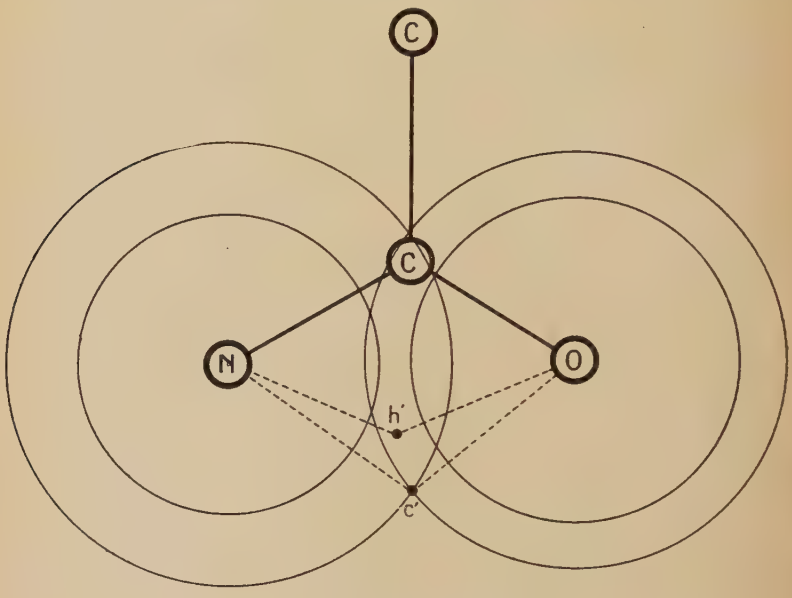
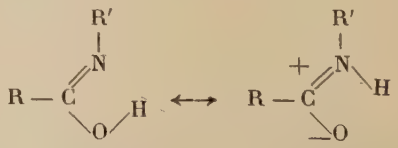


Fig. 24. — Acétamide d'après Sannie et Poremski.

Sous le nom de forme de résonance, Sannie et Poremski ont décrit un état mésomère du type :



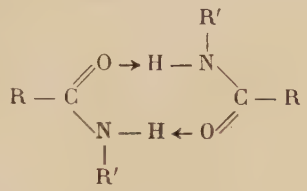
Leur conception est actuellement infirmée par les données de Buswell et Rodebush en infra-rouge, et par les clichés de rayons X qui ont prouvé l'absence de chélation proprement dite. Il y a là cependant une idée de base fort intéressante qui paraît devoir s'ap-

pliquer, un peu modifiée, à certains composés, notamment aux dérivés des métaux formant avec l'azote des coordinences, et peut-être même, aux radicaux carbonés des amides monosubstitués.

La forme iminoéther ne peut pas non plus être conservée en raison de l'absence de bande O — H dans les courtes longueurs d'ondes et de l'importance des moments dipolaires des amides.

Dans l'ensemble d'ailleurs, il apparaît que Sannie et Poremski ont multiplié le nombre des structures en présence sans apporter toujours les justifications nécessaires.

III. — Interprétation de Lecomte et Freymann (56). — Lecomte et Freymann, lorsqu'ils constatèrent que les amides présentaient des anomalies de la courbe d'absorption dans la région de 6 μ, les attribuèrent à l'existence de liaisons hydrogène, avec formation d'un cycle du type suivant :



Ils insistèrent sur l'absence de la bande 5,80 μ du groupement C = O et l'attribuèrent à la formation du cycle qui provoquerait la disparition des fréquences propres du groupement.

Les bandes observées seraient celles de l'anneau dimérien, ainsi s'expliquerait l'alternance apparente du Raman et de l'infra-rouge.

Les auteurs faisaient eux-mêmes remarquer combien leur suggestion devait être acceptée avec prudence, étant donnée l'insuffisance de la dispersion de leur appareil vers 6 μ, qui ne leur permettait pas de préciser la complexité du spectre dans cette région.

Actuellement, il n'est plus possible d'attribuer aux associations moléculaires le rôle essentiel que lui faisaient jouer Lecomte et Freymann. Une meilleure résolution de ce domaine spectral et surtout la mise en évidence de perturbations analogues dans le cas des amides disubstitués, ne le permettent plus [Lenormant (66)]. Par contre, il est impossible d'ignorer le rôle joué par les liaisons hydrogène ; s'il est moins important qu'on ne le crut tout d'abord, il n'en existe pas moins. Nous le préciserons plus loin.

IV. — Interprétation de Richards et Thompson (86). — Récemment, Richards et Thompson ont donné une interprétation nouvelle du spectre des amides en général, au cours de laquelle la question des amides monosubstitués est assez longuement discutée.

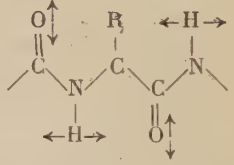
Ils identifient, comme nous l'avions fait nous-même précédemment,

la bande 6,00 μ (1 666 cm^{-1}) avec la vibration de valence du C=O amide, et l'originalité des auteurs anglais réside dans l'attribution qu'ils donnent à la bande 6,40 μ (1 560 cm^{-1}). Elle serait due à la vibration de déformation δ(N — H).

A l'appui de leur hypothèse, qui est admise aussi par Darmon et Sutherland (24), ils invoquent deux arguments.

Le premier est le suivant : les amides non substitués donnent une bande double vers 6,00 μ, dont les deux composantes s'écartent par déplacement inverse quand on dilue l'amide dans le chloroforme. Une des deux bandes, celle qui se déplace vers les grandes longueurs d'ondes, serait due à δ(N — H_2). La bande 6,40 μ des am des monosubstitués subissant une perturbation analogue, aurait une origine semblable δ(N — H).

Le second argument est tiré de l'examen de certains polyamides et amides monosubstitués orientés en infra-rouge polarisé [Elliot et Ambrose (32), Mann et Thompson (72)]. Par cette méthode, on constate que les deux bandes 6,00 μ et 6,40 μ varient beaucoup d'intensité quand on fait tourner le plan de polarisation du rayonnement incident Ces variations sont telles que lorsque l'une d'elles est à son maximum, l'autre passe par son minimum. Le schéma ci-dessous montre que les mouvements de ν(C=O) et de δ(N — H) sont orthogonaux :



Les variations du moment électrique se font dans les deux cas dans la même direction que les mouvements des atomes d'oxygène et d'hydrogène. Les phénomènes observés avec la rotation du plan de polarisation s'accordent donc fort bien avec l'interprétation de Richards et Thompson, qui a en outre le grand mérite d'être simple. Par contre elle soulève de graves critiques.

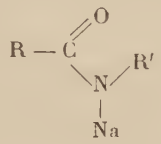
a) Si, en effet, la théorie prévoit bien l'existence d'une bande δ(N — H) dans la région de 6,00 à 6,40 μ, on ne la rencontre généralement pas. Pratiquement, seules les amides primaires, possédant un groupe NH_2, absorbent dans cette région. L'absorption est d'ailleurs faible. Elle ne devient forte que lorsque l'on examine le radical NH_3, qu'il s'agisse de l'ammoniaque ou de l'ion $—NH_+$. Les amines secondaires, même à l'état de sel NH_+^2, ne présentent pas de bandes appréciables [Lenormant (62)] ; il en est de même dans le cas des iminoéthers (fig. 7).

Il est anormal de rapporter une des fortes bandes des amides mono-

substitués à un groupement, qui précisément ne paraît pas absorber ou très faiblement dans la région considérée. Richards et Thompson pensent (communication verbale) que le comportement différent des amides provient de la polarité élevée de la molécule, qui augmente considérablement les probabilités d'absorption et permet à la vibration de se manifester.

b) Une autre objection provient de ce que cette bande ne se retrouve pas dans la diffusion, alors qu'il n'y a pas de raison pour qu'il en soit ainsi.

c) Il est difficile avec l'hypothèse de Richards et Thompson de rendre compte de l'absence de bande 6,40 μ (1 560 cm^{-1}) dans le cas des cyclopeptides et des lactames, qui ont une fonction N — H toute semblable à celle des amides monosubstitués normaux (fig. 10), tandis qu'elle existe seule dans le cas des dérivés sodés du type :



Ces corps n'ont plus de fonction NH.

d) Mais l'argument majeur contre l'attribution de la bande 6,40 μ à δ(N — H), est l'effet produit par la substitution de l'hydrogène de NH par du deutérium. Nous avons vu que le remplacement de l'hydrogène par son isotope lourd produit un déplacement des fréquences propres de l'atome léger, dans la proportion de 1/1,33. Les δ(N — H) n'échappent pas à cette règle (fig. 22) et l'on notera particulièrement que la bande 1 565 cm^{-1} (6,37 μ) de l'ion guanidinium se déplace à 1 193 cm^{-1} (8,40 μ).

Dans le cas des amides monosubstitués, la bande passe de 6,40 μ à 6,70 μ. Le déplacement est seulement de 1/1,05. La bande supplémentaire, qui apparaît entre 9,60 et 10,10 μ (1 040-990 cm^{-1}), est trop éloignée pour être attribuée au même mode de vibration que 6,40 μ dont la fréquence propre serait déplacée par effet de deutération. Le rapport est trop grand, 1/1,55. On la retrouve d'ailleurs dans le cas des amides non substitués et des cyclopeptides deutérés, dont les homologues hydrogénés ne donnent pas de bandes 6,40 μ (1 560 cm^{-1}).

V. — Interprétation de Kohlraush et Seka (51). — Kohlraush et Seka, contrairement à tous les auteurs précédents, furent conduits à une interprétation simple, parce que les résultats de leurs mesures ne font apparaître aucune complication.

Le spectre de diffusion des monoalkylamides ne présente en effet qu'une seule bande vers 1 670 cm^{-1} et qu'une seule bande vers

3 300 cm^{-1}. Il est alors naturel d'attribuer la première à une vibration de valence $\nu(C=O)$ perturbée et la seconde à une vibration de valence $\nu(N-H)$, et de conclure à l'existence d'une seule forme moléculaire, comme le firent Kohlraush et Seka.

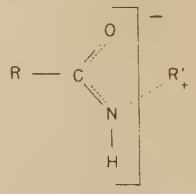
Malheureusement, cette opinion ne peut être maintenue, puisque dans l'infra-rouge on trouve deux bandes, aussi bien dans la région de 3 μ que dans celle de 6 μ ; ce qui peut s'expliquer seulement par la notion de deux formes en présence.

VI. — Interprétation personnelle. — Nous avons nous-même, dans une publication antérieure, donné une interprétation des anomalies spectrales des amides monosubstitués que nous avons constatées vers 6 μ [Lenormant (66)].

Nous avons alors attribué la bande 6,00 μ à la vibration de valence $\nu(C=O)$, déplacée par le voisinage de l'azote, et indiqué que ce déplacement correspondait à une variation de la force élastique de rappel et de la distribution électronique rendant compte exactement de la valeur du moment électrique de la molécule.

Pour expliquer la présence de la bande 6,40 μ, nous avons fait appel à la coexistence d'une forme dite ionique, dans laquelle la symétrisation des forces unissant le carbone à l'oxygène et à l'azote est plus parfaite que dans la forme précédente. En même temps, la liaison du radical N-substitué avec l'azote serait perturbée et prendrait un caractère fortement polaire.

Cette structure que l'on peut représenter ainsi :



n'est permise que dans certaines conditions stériques et de polarité des substituants de l'azote.

L'hypothèse permet de rendre compte de l'absence de la bande 6,40 μ dans les cyclopeptides et les amides N-monohalogénés, et de son intensité particulière dans les dérivés métalliques. Elle n'est pas en contradiction avec les données obtenues par l'étude des amides deutérés sur l'azote ou par l'infra-rouge polarisé.

Par contre, elle est difficile à accorder avec les spectres de certains amides complexes et de certains thioamides.

Il convient donc de modifier plus ou moins cette conception et de reprendre la discussion.

II

DISCUSSION

La liaison peptidique et les amides monosubstitués se manifestent dans l'absorption infra-rouge par un certain nombre de bandes caractéristiques qui diffèrent selon que la fonction est incluse ou non dans une formation cyclique.

1° Le spectre de la liaison peptidique normale présente schématiquement et pratiquement, sans variations notables, les bandes suivantes :

3,00 μ (3 333 cm^{-1}) très forte, 3,20 μ (3 125 cm^{-1}) assez forte, 6,00 μ (1 666 cm^{-1}) très forte, 6,40 μ (1 560 cm^{-1}) très forte, entre 7,50 et 8,10 μ (1 333-1 234 cm^{-1}) système de bandes généralement double à composantes plus ou moins écartées.

La deutération sur l'azote transforme la courbe d'absorption de la manière suivante :

4,00 μ (2 500 cm^{-1}) très forte, 4,15 μ (2 410 cm^{-1}) forte, 6,00 μ (1 666 cm^{-1}) très forte, 6,75 μ (1 480 cm^{-1}) très forte, entre 7,50 et 8,10 μ (1 333-1 234 cm^{-1}) système de bandes analogue à celui des produits hydrogénés avec cependant, semble-t-il, disparition d'une composante, entre 9,60 et 10,10 μ (1 040-990 cm^{-1}) bande assez forte.

2° La liaison peptidique incluse dans un cycle donne les maxima suivants :

3,10 μ (3 225 cm^{-1}) forte, 3,24 μ (3 083 cm^{-1}) forte, 5,95 μ (1 680 cm^{-1}) très forte, entre 7,50 et 8,10 μ (1 333-1 234 cm^{-1}) système de bandes plus ou moins dissocié.

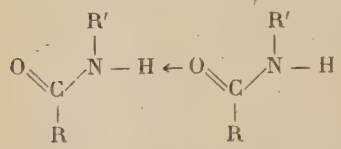
Il nous est difficile dans ce cas de donner avec précision les effets de la deutération, car nous n'avons pas réussi à réaliser celle-ci d'une manière suffisamment complète. Il semble toutefois que l'on puisse indiquer que, d'une part, les bandes 3,10 et 3,24 μ se déplacent pour atteindre sensiblement les mêmes valeurs que dans le cas précédent, et que, d'autre part, il apparaît une bande nouvelle vers 10,00 μ. Enfin, les autres fréquences subissent un léger abaissement.

Nous discuterons, l'un après l'autre, les trois groupes de bandes situées respectivement dans les régions de 3 μ, 6 μ et 8 à 8,50 μ. Nous envisagerons séparément l'origine de la bande 9,60-10,10 μ des dérivés deutérés.

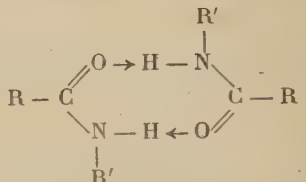
Région de 3 microns

Ce domaine spectral est celui qui paraît, de prime abord, être le moins difficile à interpréter. Les bandes 3,00 μ et 3,20 μ représentent les vibrations de valence NH perturbées. L'importante variation de fréquence observée dépend de liaisons hydrogène intermoléculaires. Les travaux de Buswell et Rodebush ne laissent aucun doute sur ce point.

Il est cependant délicat de dire pourquoi l'on trouve deux fréquences distinctes alors qu'un seul hydrogène est mis en jeu. Buswell et Rodebush ont proposé d'attribuer ce phénomène à l'existence de deux formes cis et trans :



Forme cis



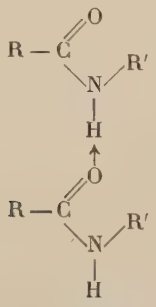
Forme trans

Ce type de double structure est assez peu satisfaisant dans le cas des polyamides et des protéines fibrillaires, dont on sait la tendance à former des chaînes rectilignes facilement orientables, ce qui exclut pratiquement la forme trans. Il est préférable de ne pas préciser la nature des deux formes avant d'avoir examiné le reste du spectre. On peut seulement affirmer les deux points suivants :

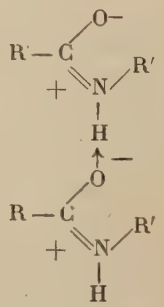
1° Une des formes, responsable de la bande 3,00 μ (3 333 cm^{-1}), est plus importante que l'autre puisque cette bande est de beaucoup la plus forte.

2° L'existence des deux formes est directement liée à la présence de liaisons hydrogène, puisque la dilution les fait disparaître l'une et l'autre.

Il semble, comme nous le verrons plus tard, quand nous examinerons la région de 6 μ, que les deux formes en question s'apparentent à celles qu'ont suggérées Reitz et Wagner à propos des amides en général (85).



Forme amide associée
Bande vers 3 333 cm^{-1}



Forme zwitterion associée
Bande vers 3 125 cm^{-1}

Le dédoublement de la fréquence NH dans les cyclopeptides pourrait avoir la même origine, mais l'hypothèse est ici peu séduisante à cause de la simplicité du spectre vers 6 μ, qui est peu en faveur de l'existence de deux formes moléculaires distinctes. Comme il a été démontré par les clichés de rayons X qu'il existe une double liaison hydrogène formant un cycle, on peut se demander si celui-ci n'est pas à l'origine du dédoublement par effet de couplage des deux ν(NH) (1).

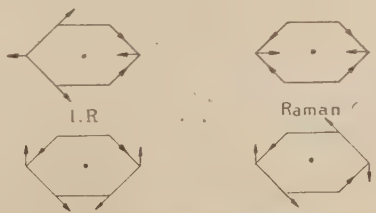
Région de 6 microns

La région de 6,00 μ est plus difficile à interpréter que celle de 3 μ et, bien que nous n'ayons en vue dans ce travail que le cas particulier de la liaison peptidique, nous avons pensé qu'il était préférable de discuter d'abord le cas des amides disubstitués, des amides non substitués et des dérivés métalliques des amides, avant d'étudier le problème qui nous occupe. Ce mode d'exposition a l'avantage d'être plus clair, car il permet de préciser certains points importants dans des cas simples et d'aborder la liaison peptidique avec de bonnes notions directrices.

a) *Les amides disubstitués.* — Les amides disubstitués sont de beaucoup les substances ayant la courbe d'absorption la plus simple. Dans la région de 6 μ on ne trouve qu'une seule forte bande située entre 6,00 et 6,08 μ (fig. 15). Dans le cas où l'un des substituants est un noyau benzénique (méthylacétanilide) elle est déplacée à 5,91 μ. Elle correspond à une raie Raman d'ailleurs assez peu intense (fig. 15) (valeurs d'après Sannie et Poremski) (2).

---

(1) L'effet de la formation d'un cycle est de donner quatre fréquences dont deux sont actives dans l'infra-rouge et deux dans le Raman.



Nous n'avons pas retrouvé de mesures des fréquences Raman de NH dans les cyclopeptides ou les lactames.

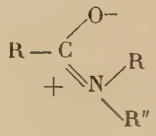
(2) La coïncidence du Raman et de l'infra-rouge n'est pas très bonne. Ceci ne peut être attribué à un effet de la liaison hydrogène, puisqu'il n'y a pas ici d'hydrogène actif. On observe un phénomène analogue dans le cas des cétones. M. J. Lecomte nous a suggéré que ceci peut être dû au fait que dans une

Lorsque la fonction amide disubstituée est engagée dans une formation cyclique (lactame-dicétopipérazine) le spectre n'est pas modifié.

On ne peut attribuer la bande observée à une vibration de valence du groupement C=O perturbée par une liaison hydrogène, en raison de l'absence d'hydrogène lié à l'azote.

On ne peut, non plus, l'attribuer à la double liaison C=N d'une forme iminoéther, bien que cette fonction présente précisément une bande vers 6,00 μ. En effet, au moins pour certains termes, l'iminoéther a été préparé et il ne peut évidemment pas exister deux corps distincts ayant à la fois la même formule brute et la même structure.

Une structure polaire du type :



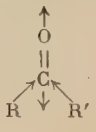
expliquerait fort bien la présence d'une bande à 6,00 μ en raison de l'existence dans cette molécule d'une double liaison C=N. Mais le choix d'une telle formule pour la totalité des molécules conduit à une valeur calculée trop élevée du moment électrique. Cette forme ne pourrait donc exister qu'en équilibre avec une autre forme, ce qui n'est pas satisfaisant étant donné la simplicité du spectre.

L'interprétation la plus simple consiste finalement à attribuer la bande 6,00 μ à une vibration de valence du groupement C=O, *perturbée par le voisinage de l'atome d'azote.*

Une perturbation de ce genre, mais beaucoup moins intense s'observe lors du voisinage d'un noyau benzénique. *Il est certain que ce phénomène est dû à l'état électronique de l'azote*, dont le doublet libre possède une individualité très nette, qui se manifeste aussi bien

---

molécule déjà assez complexe la vibration C=O peut s'effectuer schématiquement de deux manières différentes :



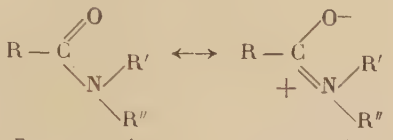
I

II

Les deux modes de vibrations sont en principe actifs dans l'infra-rouge et l'effet Raman et doivent donner deux bandes évidemment très voisines. Mais pour une raison quelconque l'intensité relative des deux bandes peut être inverse dans les deux types de spectre. Il en résulterait que le maximum observé expérimentalement dans chacun d'eux correspondrait à la bande la plus forte dans le type de spectre considéré et ferait ressortir une légère discordance apparente.

au point de vue chimique, par la facilité de formation de l'ion ammonium que du point de vue spectral par son effet sur l'absorption ultra-violette du noyau phényl (1).

La variation de fréquence observée indique un relâchement de la force de liaison qui peut être en rapport avec une structure mésomère dérivant des formes limites suivantes :



Forme normale Forme excitée

Cette structure, selon Kumler et Porter (52), présente un moment électrique ($3{,}72 . 10^{-18}$ D.) indiquant que la participation relative dela forme excitée est de 10 o/o environ.

En réalité, cette valeur de 10 o/o est un chiffre approximatif intermédiaire entre deux valeurs calculées qui dépendent de la configuration exacte accordée à la seconde forme limite.

En effet, selon la valeur donnée aux angles de valences et selon la disposition des radicaux N-substitués, le moment calculé peut être maximum ou minimum. Pour retrouver, par le calcul, la valeur expérimentale, il faut, selon le cas, donner une participation de 5,8 o/o ou de 15 o/o à la forme excitée ; cette dernière valeur étant la plus probable.

Si l'on considère isolément la vibration C = O, ce qui se justifie, nous l'avons vu, par le fait qu'elle n'est pratiquement pas influencée par la structure générale de la molécule, on peut facilement évaluer à quelle variation de force correspond la variation de fréquence, par rapport à la valeur normale.

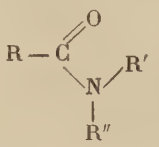
La force de liaison C = O généralement admise ($10{,}9 . 10^{-5}$ dynes/cm.) est sensiblement égale à $2f$, f étant la force d'une simple liaison C — O. Si 5,75 μ est la position normale de la bande C = O et 6,00 μ sa position dans les amides, la diminution de force calculée est de $0{,}164\,f$.

La seconde force de liaison de C = O est donc diminuée d'environ 16 o/o. Ceci correspond, vraisemblablement, à un déplacement électronique modifiant la polarité de la molécule. La variation du moment électrique qui en résulte peut, en première approximation, être évaluée à environ 16 o/o de celle que déterminerait l'ionisation complète d'une valence. Il est intéressant de constater que cette

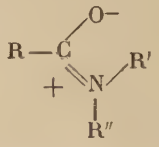
(1) L'absorption U. V. de l'aniline est très différente, en milieu alcalin, de celle des dérivés monosubstitués du benzène, tels que le toluène ou l'éthyl-benzène. Elle change complètement en milieu acide, où le doublet libre de l'azote est bloqué par la formation d'un ion onium, et devient absolument semblable aux dérivés monosubstitués normaux.

valeur est très voisine de celle indiquée par Kumler et Porter, lorsque la seconde forme limite est prise avec un moment de dipôle minimum.

On peut donc considérer que l'état réel d'un amide disubstitué est un état mésomère auquel participent essentiellement deux structures limites principales :



Forme cétonique 85 o/o



Forme excitée 15 o/o

Comme nous l'avons déjà signalé, lorsque la fonction amide disubstituée est engagée dans une formation cyclique, la position de la bande C = O n'est pas modifiée et reste vers 6,00 μ. La structure précédemment indiquée est donc valable pour ce type de corps.

b) *Les amides non substitués.* — La forte absorption des amides non substitués vers 6,00 μ est certainement due en majeure partie à ν(C = O) déplacée pour les mêmes raisons que dans le cas des amides disubstitués. Nous pensons même, contrairement à Richards et Thompson, que les deux composantes généralement observées ont pour origine toutes deux le groupement C = O. Le dédoublement s'expliquant par l'association dimérienne.

On peut considérer, en effet, que les vibrations C = O de chacun des constituants du dimère se trouvent couplés. Ceci dédouble les modes de vibration, les deux groupements C = O pouvant vibrer en phase ou en opposition de phase. Il y a alors deux fréquences distinctes, d'autant plus différentes que le couplage, c'est-à-dire l'association, est plus fort. Notons qu'il existe deux raies Raman, dont aucune ne semble correspondre aux bandes infra-rouges. Cette constatation s'accorde avec ce que nous avons dit dans la note de la page 60. La formation d'un cycle doit provoquer l'apparition de quatre bandes dont deux sont actives dans l'infra-rouge et deux dans l'effet Raman.

Cette hypothèse a l'avantage d'être à peu près la même que celle admise actuellement pour expliquer les anomalies constatées dans le cas des acides, dont la structure et les associations sont semblables. Surtout contrairement à l'interprétation de Richards et Thompson, elle n'est pas en désaccord avec les résultats obtenus par l'étude des amides deutérés sur l'azote.

La résolution spectrale de l'appareil avec lequel nous avons mesuré l'absorption de l'acétamide lourd, est insuffisante pour que l'on puisse affirmer avec certitude qu'il n'y a pas de changement dans la région de 6,00 μ. Mais l'absence complète de bande vers 8,00 μ

(1 250 cm^{-1}) contredit l'hypothèse attribuant une des bandes 6,00 μ (1 666 cm^{-1}) à $\delta(NH_2)$.

c) *Les dérivés métalliques des amides. — Les courbes d'absorption des amides sodés présentent une remarquable analogie avec celle des sels de sodium des acides carboxyliques correspondants* (fig. 25).

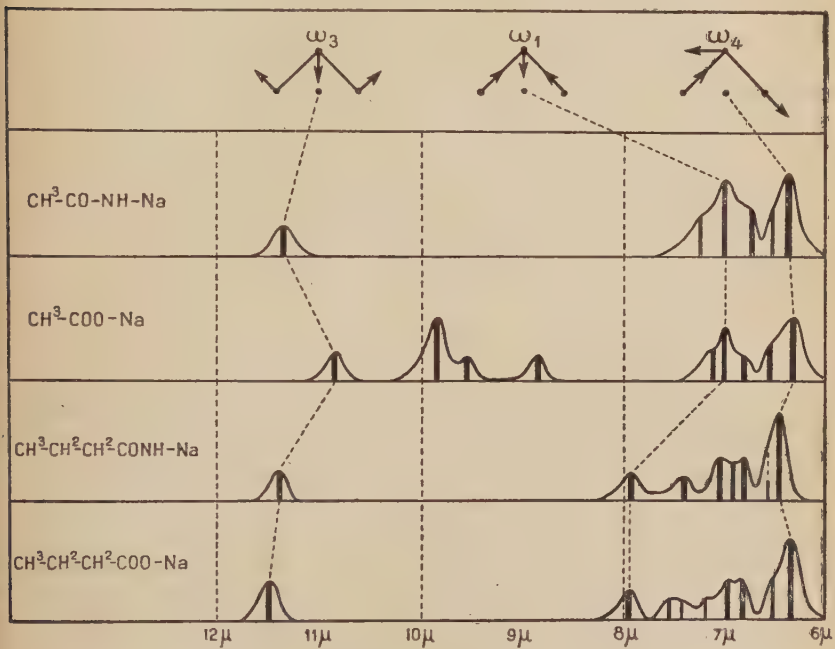
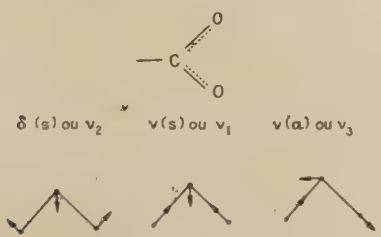


Fig. 25. — Amides sodés, région de 5 à 15 μ.

On retrouve notamment, dans les deux cas, trois fortes bandes qui dominent le spectre : vers 6,40 μ (1 560 cm^{-1}), 7,10 à 7,70 μ (1 400-1 300 cm^{-1}) et 11,40 μ (900-850 cm^{-1}). Elles représentent les trois modes de vibration principaux du groupement triatomique angulaire symétrique :

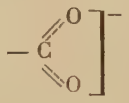


Ses fréquences propres se situent respectivement vers 850 à 900 cm^{-1} (11 μ) pour ν_2, vers 1 300 à 1 400 cm^{-1} (7,70 à 7,10 μ) pour ν_1 et vers 1 560 cm^{-1} (6,40 μ) pour ν_3.

La bande 1 300-1 400 cm^{-1} est souvent assez faible dans l'infrarouge, très forte au contraire dans la diffusion, en raison du caractère symétrique de la vibration qui lui donne naissance et, comme elle se trouve mêlée à des bandes de déformation de CH_2 et de CH_3, il est parfois difficile de l'identifier.

La structure du carboxyle à laquelle correspondent ces fréquences, est une structure mésomère parfaite, qui n'apparaît que lors de l'ionisation de la fonction :

ou :



Les acides proprement dits, à l'état pur ne possèdent pas cette configuration. Le groupement y est dissymétrique, comme celui des esters.

Etant donné la forte tendance à la mésomérie, qui se manifeste dans les amides par le déplacement de la bande C=O vers les grandes longueurs d'onde, il est assez naturel de penser qu'elle peut aboutir à une symétrisation quasi totale du groupement, lorsque l'occasion favorable se présente. Le caractère essentiellement ionique, des liaisons que contracte le sodium, la réalise dans les amides sodés, et l'on peut admettre que la structure de la fonction amide est, dans ce cas, semblable à celle du carboxyle ionisé.

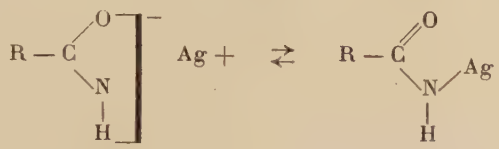
Il est normal que ces deux groupements donnent lieu aux mêmes vibrations et que celles-ci se trouvent sensiblement aux mêmes fréquences, les forces de liaison et les masses mises en jeu dans les deux cas étant très voisines. Cette conception correspond très exactement à la structure suggérée par Kahovec et Knollmüller (45 *bis*).

Les spectres des dérivés argentiques et mercuriques diffèrent nettement de ceux des sels des acides carboxyliques homologues. Ils présentent, en effet, deux bandes supplémentaires, l'une vers 6,00 μ, l'autre vers 7,80-8,00 μ (fig. 18).

On peut expliquer ce phénomène d'une manière assez simple, en faisant appel à la coexistence de deux formes en équilibre, l'une analogue à celle des dérivés sodés — forme ionique —, l'autre de structure semblable à celle rencontrée dans les amides disubstitués — forme covalente —, dont l'apparition est vraisemblablement due à

la propriété qu'ont ces métaux de former des coordinences avec l'azote (1).

L'équilibre tautomère et les caractéristiques spectrales sont exprimables de la manière suivante :



Forme ionique, bande 6,40. Forme covalente, bande 6,00.

d) *La liaison peptidique et les amides monosubstitués.* — La bande 6,00 μ. — Dans le cas où la liaison peptidique est incluse dans un cycle, la simplicité relative de la courbe d'absorption permet une interprétation simple. La bande unique observée vers 6,00 μ est, sans conteste, due à la vibration de valence ν(C = O) du carbonyl, déplacée par le voisinage de l'azote, comme dans le cas des amides disubstitués. La structure des deux composés est donc semblable. Toutefois il existe en plus, ici, une double liaison hydrogène intermoléculaire, qui rend compte du déplacement de la bande vers le visible [5,95 μ (1 680 cm^{-1}) au lieu de 6,00 μ (1 666 cm^{-1}) dans les amides disubstitués] et de la nette alternance de l'infra-rouge et du Raman [1 680 cm^{-1}-I. R., 1 653 cm^{-1}-Raman].

Lorsque la liaison peptidique n'est pas incluse dans un cycle, la bande en question reprend sensiblement la même place qu'elle occupe dans le cas des amides disubstitués et la coïncidence est meilleure. Il s'agit toujours d'une vibration ν(C = O) et la perturbation occasionnée par les liaisons hydrogène simples, sans formation de cycle, reste faible (2).

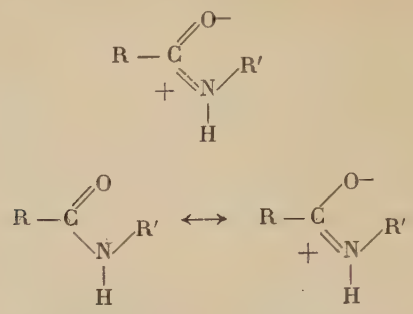
Dans tous les cas, la présence de la bande 6,00 μ indique que tout ou partie des groupements — CO — NH — présente une structure analogue à celle que l'on rencontre dans les amides disubstitués et

---

(1) Kahovec et Knollmuller (45 *bis*) ne décrivent que la forme ionique pour les dérivés mercuriques, car ils n'observent qu'une seule bande à 1 541 cm^{-1}. Nous sommes en désaccord avec eux sur ce point, ceci en raison de la complexité du spectre infra-rouge de ces substances.

(2) Gordy (38), Lecomte, Champetier et Clément (55) ont montré que les perturbations généralement apportées par la liaison hydrogène intersimple, à la fréquence ν(C = O), ne sont pas très intenses, de l'ordre de 10 à 20 cm^{-1}. Leconte, Gray et Taboury (57) ont insisté sur le fait que les associations moléculaires déplacent simultanément et en sens inverse la bande infra-rouge et la raie Raman, de telle sorte qu'il apparaît une plus ou moins nette alternance des deux types de spectres.

que nous avons précédemment précisé. Rappelons qu'on peut la schématiser de la façon suivante :



Participation 85 o/o. Participation 15 o/o.

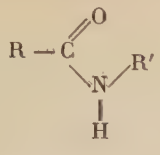
La bande 6,40 μ. — Comme nous l'avons vu précédemment, l'hypothèse de Richards et Thompson, identifiant la bande 6,40 μ avec δ(NH) ne peut être maintenue. Il faut donc l'attribuer à une double liaison, mais la fréquence étant très basse (1 560 cm^{-1}) et pouvant l'être davantage encore dans certains cas (1 500-1 470 cm^{-1}, dérivés deutérés), il est nécessaire d'admettre une forte perturbation de la double liaison et plus généralement du groupement — CO — NH —. On est ainsi conduit à envisager, pour les amides monosubstitués et pour la liaison peptidique, à côté de la forme normale caractérisée par la bande 6,00 μ, une forme particulière responsable de la bande 6,40 μ.

La première hypothèse qui vient à l'esprit, si l'on considère le seul cas des amides monosubstitués, est de rapporter les deux formes à deux types de liaison hydrogène, l'une simple, l'autre double avec formation d'un cycle ; hypothèse semblable à celle qu'imaginèrent Buswell et Rodebush pour expliquer la complexité de la région de 3 μ.

Cette interprétation se heurte à un certain nombre de difficultés que nous avons discutées dans un mémoire précédent (66). D'ailleurs, les polyamides, dont la structure générale est tout à fait incompatible avec la notion de deux types différents de liaison hydrogène, possèdent les mêmes bandes que les amides monosubstitués proprement dits. Il est donc impossible de maintenir cette explication ; mais avant de tenter de déterminer la structure de la seconde forme en question, il convient d'en préciser les conditions d'existence. Elles sont au nombre de trois :

1° *Condition stérique.* — La forme responsable de la bande 6,40 μ apparaît si le radical N-substitué occupe ou peut occuper une posi-

tion cis par rapport à l'oxygène (fig. 7) [cas des amides monosubstitués, des peptides et des polyamides] :



Elle est absente, si cette position est interdite en raison de la disposition générale de la molécule [dicétopipérazines et lactames (fig. 10)] :

2° *Condition d'électroactivité du substituant.* — L'intensité relative des bandes 6,00 μ (1 666 cm^{-1}) et 6,40 μ (1 560 cm^{-1}) dépend de l'électroactivité du substituant de l'azote. S'il est fortement électropositif [dérivés sodés des amides (fig. 17)], la bande 6,40 μ existe seule et la bande 6,00 μ est absente. S'il est électro-négatif [Br (fig. 17)], l'inverse se produit.

Les amides monosubstitués normaux occupent une situation intermédiaire, qui évoque bien la coexistence de deux formes analogues à celles que nous avons suggérées déjà à propos des dérivés argentiques ou mercuriques des amides.

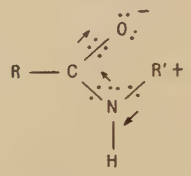
3° *Condition d'ionisation du second substituant.* — La bande 6,40 μ est d'autant plus forte et la bande 6,00 μ d'autant plus faible, que le caractère ionique de la troisième valence est plus marqué.

Ainsi, la substitution de l'hydrogène de la fonction amide par un atome essentiellement covalent [amides disubstitués] fait disparaître la bande 6,40 μ. Inversement la substitution du même hydrogène par un atome fortement ionisable [Na] renforce la bande 6,40 μ et supprime la bande 6,00 μ.

Il est important de constater que la condition d'ionisation du second substituant a plus d'importance que la condition stérique puisque la bande 6,00 μ, qui existe seule dans les cyclopeptides à l'état normal, s'efface en milieu alcalin, tandis qu'apparaît une forte absorption vers 6,40 μ (fig. 12).

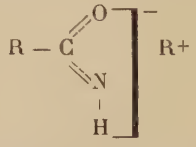
Les conditions d'existence de la structure responsable de la bande 6,40 μ permettent d'affirmer qu'elle dépend avant tout des possibilités d'ionisation de l'hydrogène lié à l'azote. La polarité du substituant et sa position paraissent agir, soit en influençant l'ionisation précédente, soit en facilitant ou en contrariant la délocalisation électronique nécessaire à l'établissement de la structure anormale.

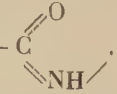
Comme l'ont fait remarquer Sannie et Poremski (91), l'atome en position cis occupe une situation particulière assez voisine de l'oxygène. Il n'est pas impossible de penser, qu'en raison de la polarité élevée que prend l'oxygène dans la molécule amide, le champ négatif qui l'entoure exerce une action répulsive sur le nuage électronique du carbone N-substitué, et aide ainsi à une délocalisation générale des électrons dans le sens indiqué ci-dessus ; ce qui aurait pour effet de polariser la liaison N — R′ et de renforcer l'état mésomère.



Il est impossible de ne pas rapprocher la bande 6,40 μ des amides monosubstitués, de la bande analogue des amides sodés, et de ne pas se demander si la structure à laquelle elle correspond n'est pas précisément celle que présentent ces dérivés et que nous avons discuté précédemment.

On arrive ainsi, pour la seconde forme des amides monosubstitués, à la notion d'une configuration mésomère symétrique, comparable à celle de l'ion carboxyle, mais pour que l'assimilation des groupements —CO—NH— et COO^- soit complète, il faudrait admettre que la liaison entre l'azote et son substituant est fortement perturbée et de nature électrostatique :



En effet, il n'est pas possible *a priori* de penser que, dans le cas des amides monosubstitués, la présence d'une masse supplémentaire, liée par covalence à la masse NH, ne modifie pas les vibrations du groupement  .

C'est là le point faible de l'hypothèse, car l'idée d'une liaison N — C électrovalente avec formation d'un ion carbone positif est difficile à accepter. Dans une publication précédente (66) nous avions d'ailleurs indiqué que le terme ionisation était excessif et qu'il s'agissait vraisemblablement d'une très forte polarisation avec un affaiblissement de la force de liaison, suffisant pour que les perturbations provoquées soient négligeables.

Notre suggestion avait en outre l'avantage de s'accorder raisonnablement avec l'absence de raie Raman correspondant à la bande 6,40 μ, en raison du caractère antisymétrique de la vibration qui lui donne naissance (1).

Depuis, nous avons constaté en examinant certains amides complexes, que l'analogie entre l'ion carboxyle et le groupement — CO — NH — ne peut être poursuivie aussi étroitement que nous l'avions fait. On notera, par exemple (fig. 26) que la notion d'ionisation de la liaison N — N, dans le cas du di-benzoyle-hydrazide, avec formation de deux ions de charge opposée est inconcevable, alors que le spectre de cette substance présente une forte absorption à 6,40 μ.

D'autre part, l'apparition d'une bande dans la région de 1 560 cm^{-1} (6,40 μ) constitue un phénomène plus général que nous ne le pensions. Il semble qu'on le retrouve chaque fois qu'un atome d'hydrogène voisin d'un carboxyle subit une ionisation, même s'il n'y a pas, de

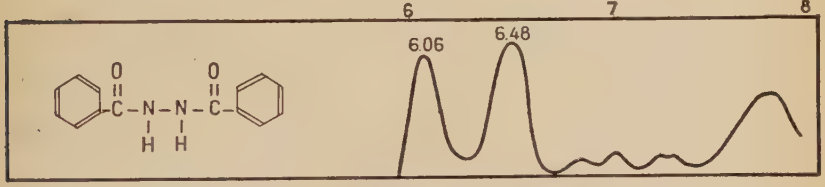


Fig. 26. — Di-benzoyle-hydrazide.

ce fait, formation d'un groupement triatomique angulaire symétrique.

Les β-dicétones et les esters β-dicétoniques possèdent un hydrogène acide, ionisable et remplaçable par un métal. Les composés, plus ou moins complexes, formés par une telle substitution ne présentent plus les bandes situées vers 5,80 μ des composés β-dicéto-

(1) L'inactivité de la vibration dans l'effet Raman est *a priori* anormale. En principe, il n'y a pas d'interdiction, et l'on observe effectivement une raie Raman d'intensité généralement moyenne, due au mouvement antisymétrique de valence dans le cas du groupement angulaire symétrique $-N\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$ des dérivés nitrés [Dadieu, Jele et Kohlrausch (22)]. Par contre, on ne trouve pas de raie Raman ou très faible, dans le cas de l'ion carboxyle — COO−. Il suffit pour s'en rendre compte de consulter une table de spectres de diffusion. On attribue ce phénomène au caractère antisymétrique de la vibration. Sans qu'il y ait d'interdiction absolue, il est couramment observé, en effet, que les vibrations antisymétriques sont faiblement actives et manquent souvent dans les spectres de diffusion. L'absence de raie Raman correspondant à la bande 6,40 μ dans le cas du groupement — CO — NH peut s'expliquer sans difficulté de cette manière.

niques dont ils dérivent. *Par contre, ils absorbent fortement dans la région de 6,40 à 6,80 μ. Ceci est directement en rapport avec l'ionisation, et correspond à une intense perturbation du système des doubles liaisons* (fig. 27). On ne peut raisonnablement comparer la structure de ces dérivés à celle de l'ion carboxyle, mais il n'en reste pas moins que dans tous les cas, acides carboxyliques, composés β-dicétoniques, amides non ou monosubstitués, l'ionisation

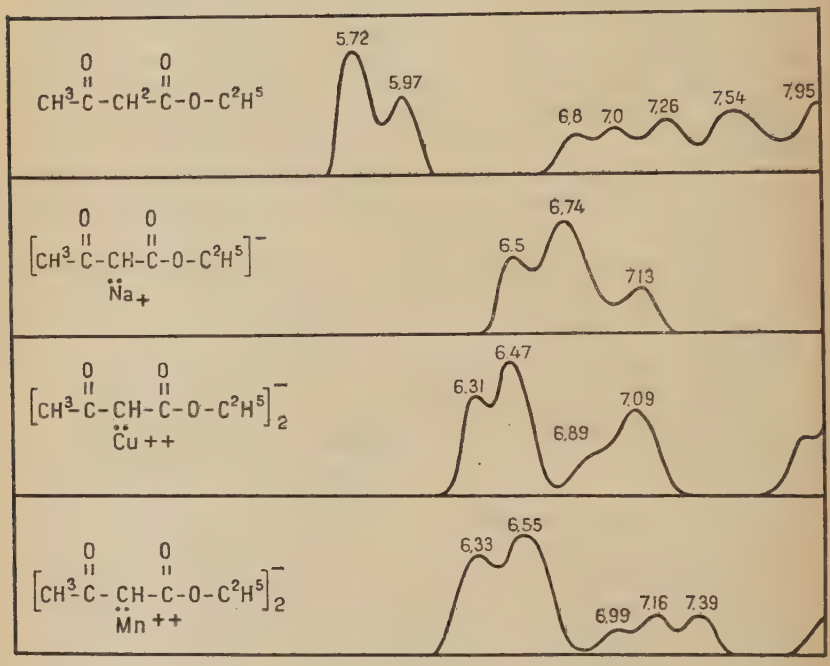


Fig. 27. — Acétylacétate d'éthyl et dérivés métalliques.

d'un hydrogène provoque un abaissement de fréquence des vibrations des doubles liaisons.

Nous pensons que la présence de la bande 6,40 μ (1 560 cm^{-1}) dans le spectre des amides monosubstitués et des peptides à l'état normal est due à un phénomène analogue et qu'elle témoigne de l'existence d'une structure spéciale avec modification importante de la double liaison et activation de l'hydrogène. Nous appellerons cette forme : forme activée.

Il convient toutefois, croyons-nous, de ne pas perdre complètement de vue la notion d'une anomalie de la liaison N — R'. On sait qu'une amine asymétrique perd une importante partie de son pouvoir rotatoire par acylation ; ce qui s'accorderait assez bien avec la formation,

dans un certain nombre de molécules, d'un ion carbone tricoordonné positif $\left(\begin{array}{c}|\\ -C-\end{array}\right)^{+}$. Dans un tel état le carbone tend vraisemblablement à la planéité et la dissymétrie disparaît avec l'établissement de celle-ci. Il est remarquable de constater que, précisément, la bande 6,40 μ s'accroît en milieu alcalin en même temps que la racémisation.

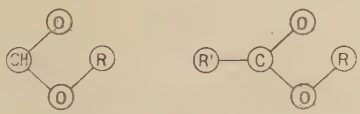
Région de 8 microns

Nous avons déjà signalé que la zone d'absorption plus ou moins complexe présentée par la liaison peptidique et plus généralement par les amides entre 7,50 et 8,10, pouvait être attribuée à une vibration de valence C — N. En réalité il n'est pas plus correct d'isoler ainsi la liaison C — N du reste de la molécule, que d'isoler la liaison C — O dans le cas des acides gras ou de leurs esters.

Il est relativement licite de considérer isolément la vibration C = O, parce que le calcul et l'expérience ont montré que la disposition et la masse des atomes constituant le reste de la molécule, n'ont pas d'influence importante sur la fréquence propre de ce groupement, tant que leur nature ne perturbe pas la force de liaison du carbonyle. Par contre, il en est différemment des bandes C — O ou C — N. Situées respectivement vers 9,67 μ (1 034 cm^{-1}) et 9,57 μ (1 045 cm^{-1}) dans le cas des alcools et des amines, les vibrations de valence de ces groupements passent à 8,00 μ (1 250 cm^{-1}) environ dans les acides et les amides.

Elles subissent en outre des variations importantes :

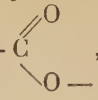
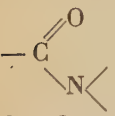
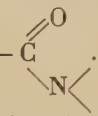
1° quand on passe d'un système à quatre masses à un système à cinq masses ;



2° quand la configuration générale du radical N — ou O — substitué est modifiée.

De même que Kohlrausch (48) dans son étude des acides (1) a

(1) Kohlrausch (*loc. cit.*) donne une remarquable interprétation de ce qui se passe dans le cas du carboxyle dissymétrique des acides. Des distances interatomiques, déterminées par Rx, il déduit la force des liaisons C = O et C — O, et les fréquences de ces groupements isolés. ν(C — O) 1 400 cm^{-1} au lieu de 1 030 pour les alcools. ν(C = O) 1 500 cm^{-1} au lieu de 1 720 pour les cétones. Il calcule alors l'effet de couplage des deux groupements, ce qui donne les deux valeurs 1 300 et 1 600 cm^{-1}. Enfin, il fait intervenir la formation d'un cycle par

considéré qu'il était plus exact de raisonner sur l'ensemble du groupement  , il est préférable d'envisager ici le groupement  tout entier. Il ne convient plus alors de parler de bandes C=O ou C—N, mais des deux vibrations de valence du groupement triatomique angulaire  . La fréquence la plus élevée correspond au mode de vibration dans lequel les mouvements de C=O sont les plus amples et la fréquence la plus basse à celui intéressant surtout C—N. En réalité d'ailleurs, sauf dans le cas des formamides dont le carbone du groupement amide n'est relié à aucune masse supplémentaire, la vibration intéressant C—N est plus complexe. Il s'agit d'un mode analogue à ω4 de l'acétone :

L'adjonction d'un ou plusieurs radicaux R′ et R″ fixés à l'azote complique encore les vibrations et l'on conçoit que l'absorption entre 7,50 et 8,50 μ présente de multiples bandes.

Le dédoublement et l'écart parfois assez important des deux composantes que l'on observe généralement dans le cas des amides et de la liaison peptidique, ont probablement d'ailleurs des causes variées.

Pour les amides disubstitués, cela est certainement dû à la présence des deux radicaux fixés à l'azote.

Pour les amides non ou monosubstitués, on peut penser, soit à un effet de couplage par liaisons hydrogène (cas probable pour les cyclopeptides), soit à une double structure à laquelle nous avons dû déjà faire appel pour interpréter les anomalies de la région de 6,00 μ (cas des amides monosubstitués normaux).

---

double liaison hydrogène, ce qui a pour effet de dédoubler les deux fréquences calculées. Des deux composantes qui apparaissent pour chaque bande, l'une est active dans l'infra-rouge, l'autre dans l'effet Raman, parce que le cycle formé possède un centre de symétrie.

La bande 9,60-10,10 μ des amides deutérés

Nous serons très brefs en ce qui concerne la signification de la bande que l'on observe entre 9,60 et 10,10 μ (1 042-990 cm^{-1}) dans le cas de tous les dérivés deutérés (fig. 23). Notons qu'elle apparaît quelle que soit la courbe d'absorption du dérivé hydrogéné entre 6 et 7 μ. Le rapport de fréquence entre la bande 6,40 μ (1 560 cm^{-1}) des amides monosubstitués hydrogénés et la bande en question est trop élevé (1/1,5 au minimum) pour que l'on puisse identifier la première avec un δ(N — H) et la seconde avec un δ(N — D).

Il n'est pas possible de donner actuellement une interprétation satisfaisante de la bande 9,60-10,10 μ des amides deutérés. Si l'on admet qu'il s'agit d'un mode de vibration intéressant un atome de deutérium, il faudrait placer la vibration analogue du composé hydrogéné vers 1 380-1 400 cm^{-1} (7,25-7,10 μ), c'est-à-dire dans la région des δ(CH) (1). Il s'agirait alors d'un δ(CD) témoignant d'un échange portant sur un hydrogène lié à un carbone. Il y aurait un hydrogène carboné actif conformément aux idées de Dakin (23) et de Neuberger (76). Mais ceci paraît peu probable, car il ne semble pas exister de bande attribuable à ν(C — D) vers 4 à 5 μ.

D'ailleurs, le cas de l'acétamide où l'on voit une forte bande située à 8,63 μ (1 160 cm^{-1}) disparaître avec la deutération, en même temps que se développe la bande 9,60 μ (1 042 cm^{-1}) montre bien la complexité du phénomène (fig. 23).

III

STRUCTURE DE LA LIAISON PEPTIDIQUE

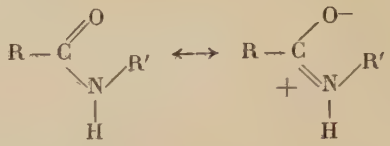
Le premier fait mis en évidence par l'étude spectrographique infra-rouge de la liaison peptidique, est que cette fonction à l'état normal existe simultanément sous deux formes de structure différente. Ceci n'apparaît pas dans l'effet Raman, mais dans toutes les régions du spectre d'absorption où la liaison peptidique se manifeste : 3 μ-6 μ-8 μ.

Les différences de structure sont liées en partie à l'existence de liaisons hydrogène, mais ne se résument pas seulement à des types de liaisons hydrogène différents. Les altérations de la courbe d'absorp-

(1) Il semble qu'avec la deutération disparaisse une des composantes du massif de bandes situé vers 8 μ. Il s'agit d'un maximum placé vers 7,8-7,9 μ (1 300-1 260 cm^{-1}). Le rapport de fréquence avec la bande 9,6-10,1 μ est de 1/1,25-1/1,29. La concordance avec le rapport habituel 1/1,33 n'est pas très satisfaisant.

tion sont trop grandes pour que ce seul mode de différentiation soit en cause, et il faut admettre que les deux structures correspondent à une redistribution interne des forces interatomiques.

La première de ces formes comporte une délocalisation électronique intramoléculaire et une structure mésomère que l'on peut bien préciser actuellement. La participation des deux structures limites est la suivante :



Participation 85 o/o. Participation 15 o/o.

La forme est assez fortement dipolaire et dans une certaine mesure peut être considérée comme un zwitterion, créé par simple déplacement intramoléculaire d'électrons.

Du point de vue spectrographique, elle est responsable de la bande 6,00 μ, que l'on décrit généralement comme étant une vibration ν(C = O) déplacée par le voisinage de l'azote. En réalité, il est plus exact d'y voir un, deux types de vibration de valence du groupement angulaire dissymétrique $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-N$, la seconde de ces vibrations étant responsable d'une des bandes observées vers 8 μ.

Le calcul (1) montre que l'effet du couplage de la double et de la simple liaison reste assez faible et produit seulement une légère élévation de fréquence de C = O et un léger abaissement de la fréquence C — N, par rapport aux valeurs calculées en supposant les groupements isolés.

Expérimentalement on observe, dans le cas des amides et de la liaison peptidique, un déplacement des deux fréquences en sens inverse de celui indiqué par le calcul et il y a, par rapport aux fréquences propres du C = O des cétones et du C — N des amines, un rapprochement mutuel des bandes. Ainsi se trouve bien mis en évi-

---

(1) Le calcul a été effectué à l'aide de l'équation simplifiée :

$$\Omega^4 - \Omega^2\left(\frac{f_1}{\mu_1} + \frac{f_2}{\mu_2}\right) + f_1 f_2\left(\frac{1}{\mu_1\mu_2} - \frac{\cos^2\alpha}{M^2}\right) = 0.$$

Dans cette équation sont négligées les forces de déformation d'angle dont le rôle dans les vibrations de valences est secondaire. L'intervention de celles-ci agit en rapprochant légèrement les fréquences par rapport à la valeur calculée [J. P. Mathieu (73), p. 430].

dence la tendance à l'égalisation des fréquences et l'état mésomère que nous avons précédemment décrit.

La structure de la seconde forme est beaucoup plus difficile à déterminer dans l'état actuel des choses. On peut seulement indiquer quelques notions générales sur sa configuration. La plus importante est un relâchement particulièrement intense de la double liaison et probablement un renforcement de la liaison simple. Il n'est pas pos-

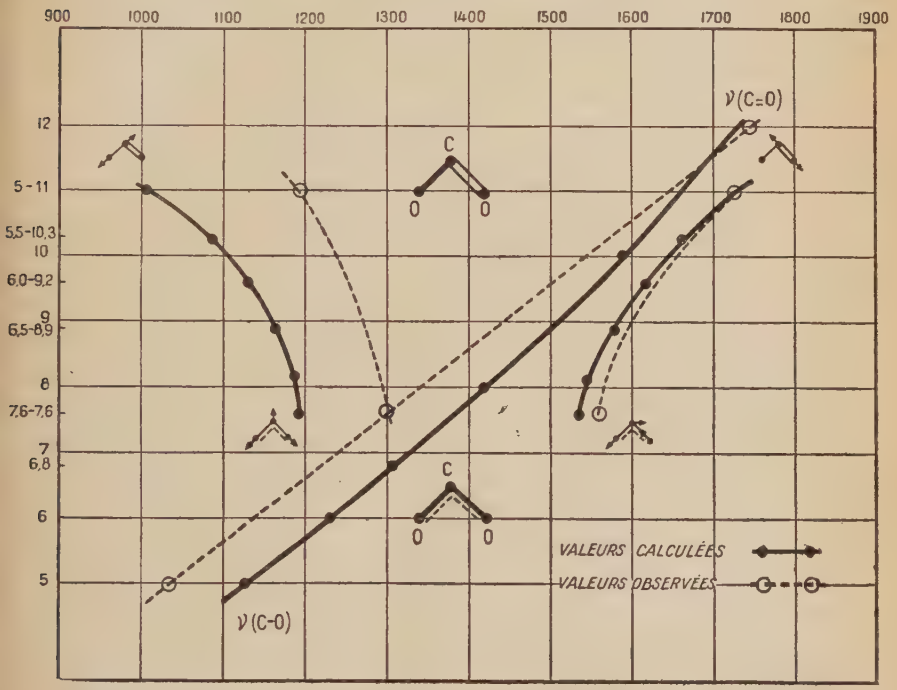


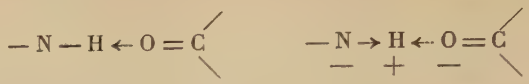
Fig. 28. — Variation de fréquence d'un groupement angulaire en fonction de la symétrisation des forces.

sible d'affirmer qu'il y a une symétrisation totale. Il est même plus probable qu'il persiste une dissymétrie certaine.

Le calcul des déplacements de fréquence en fonction de la symétrisation des forces de valence d'une molécule triatomique angulaire montre que la variation est d'abord rapide, mais que, au fur et à mesure que l'on se rapproche de la symétrie, la rapidité de variation diminue ; de telle sorte qu'il y a peu de différence entre les fréquences propres d'une molécule parfaitement symétrique et celles d'une molécule nettement dissymétrique (fig. 28).

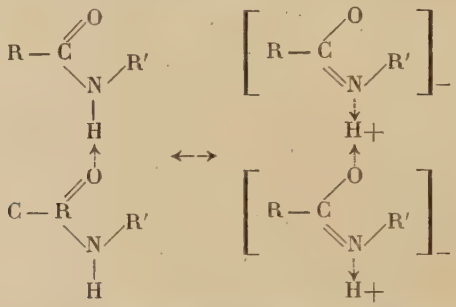
Il semble que ces variations internes de forces interatomiques dépendent d'une polarisation de l'hydrogène, d'une sorte d'ionisation

de la liaison N — H. L'hydrogène polarisé subit probablement un déplacement dans la liaison hydrogène où il est engagé, vers une nouvelle position d'équilibre plus proche de l'oxygène :

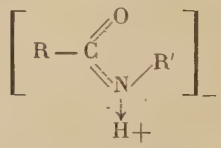


On se rapproche ainsi de la classique structure iminoalcool, mais sans véritablement y atteindre.

Finalement la structure de cette forme pourrait être représentée par une formule mésomère dont les schémas de valence limites sont les suivants :



On peut plus simplement représenter la forme en question par la formule ci-dessous :



La bande 6,40 μ serait un mode de vibration de ce groupement, inactif dans l'effet Raman.

Il est assez difficile de prévoir dans quelle direction se font les variations du moment polaire qui accompagnent la vibration responsable de la bande 6,40 μ. Il est donc impossible de dire si cette hypothèse s'accorde ou non avec les données fournies par l'infrarouge polarisé.

Quelle que soit d'ailleurs la configuration réelle de la molécule, il convient d'insister sur les faits suivants :

1° Elle correspond à un relâchement de la liaison N — H et à une véritable ionisation de l'atome d'hydrogène.

2° Elle peut apparaître dans tous les cas, dans certaines conditions et même prédominer en milieu alcalin, mais son existence à l'état normal est conditionnée par une position privilégiée du substituant de l'azote en cis par rapport à l'oxygène et par une électroactivité convenable de ce substituant.

QUATRIÈME PARTIE

SIGNIFICATION DES RÉSULTATS OBTENUS ET CONCLUSIONS

I

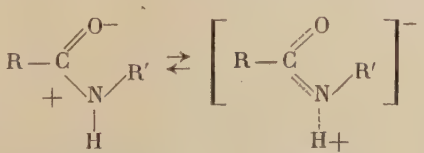
SIGNIFICATION DES RÉSULTATS

L'examen de nombreux tissus, protéines et peptides, nous a permis de préciser que le spectre infra-rouge de ces substances, dans les régions de 3,6 et 8 μ, est dominé par la présence des bandes caractéristiques de la liaison peptidique, exactement semblables à celles des amides monosubstitués. Par contre, il existe une différence très nette entre les peptides linéaires et les cyclopeptides ou les lactames. Ceci montre que, après leur extraction, les protéines sont bien formées de chaînes peptidiques ou du moins que l'enchaînement peptidique est celui qui prédomine.

A l'état naturel, dans les tissus, la configuration est la même, si toutefois on admet que la dessiccation ne modifie pas la structure.

Il est certain que la dessiccation n'est pas sans effet sur la configuration générale des protéides cellulaires, mais nous ne pensons pas qu'elles soient telles que le mode d'enchaînement des acides aminés entre eux s'en trouve changé. Par contre, les particularités remarquables que semble présenter la liaison peptidique permettent de penser qu'elle peut acquérir, dans les tissus vivants, une structure particulière spécialement active.

Les résultats de nos recherches nous ont conduit, en effet, à une conception structurale qui met en jeu deux formes comme dans le classique équilibre tautomère céto-énolique :



Forme I. Forme II.

Nous avons pu préciser la structure exacte de la forme I et montrer que la forme II correspond à une configuration particulière bien différente de celle que lui accorde le schéma de valence généralement adopté pour représenter la fonction amide.

Cette configuration particulière est spéciale aux amides monosubstitués et à la liaison peptidique. Elle n'existe normalement pas dans le cas des amides monosubstitués. Son importance paraît considérable. Elle comporte une anomalie de la liaison N — H qui fait de son hydrogène un atome très actif, échangeable avec un cation comme un hydrogène acide. Il y a tout lieu de penser qu'elle est la *forme activée* de la fonction.

Nous avons incidemment observé, en préparant les dérivés deutérés, le rôle important de cette forme dans les échanges entre la molécule et le milieu ambiant. La deutération se produit très facilement et très vite dans le cas des amides monosubstitués normaux, par simple dissolution dans l'eau lourde. La caprolactame, au contraire, dont le spectre ne présente pas de bande 6,40 μ, et qui ne possède pas normalement de forme activée, se deutère mal et très incomplètement dans les conditions où nous avons opéré. La deutération semble plus facile en milieu légèrement alcalin qui, nous l'avons vu, est susceptible de modifier la structure de la molécule.

Par sa forme activée, l'importance biologique de la liaison peptidique apparaît très grande, surtout si l'on considère qu'en présence d'un solvant fortement polaire, comme l'eau, la proportion de cette forme ne peut être qu'augmentée. Il est possible même que cette structure prédomine dans le cas des protéines globulaires à l'état naturel et qu'elle soit responsable, en partie au moins, des propriétés spéciales de cette variété de protéines.

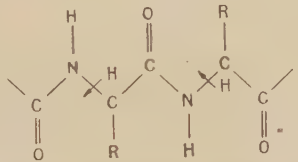
Nous avons observé avec J. Chouteau (recherches inédites), la réalité de la fixation de certains ions métalliques, notamment des ions calciques sur la liaison peptidique, dont la configuration se trouve alors modifiée. Si les conditions dans lesquelles nous avons dû nous placer, pour que l'intensité du phénomène soit telle que les modifications apparaissent, sont évidemment non physiologiques, il n'en reste pas moins que la fixation est possible et que les modifications structurales qu'elle provoque sont considérables. Ceci permet de penser qu'une partie du rôle physiologique des ions calciques est en rapport avec leur fixation au niveau de la liaison peptidique et avec les transformations qui en résultent.

Un autre aspect du rôle physiologique de la forme activée est celui qu'elle est susceptible de jouer dans le métabolisme des peptides. On sait notamment [Waldschmidt, Leitz et Schaffner (109)] que seuls les peptides linéaires sont attaqués par les peptidases, les cyclopeptides échappant à leur action hydrolysante. Il est fort curieux de constater que cette différence de sensibilité correspond à une différence spec-

trale, la variété de peptides attaqués étant celle qui possède une bande à 6,40 μ, témoin de l'existence d'une structure activée.

Dans un ordre d'idées différent, la polarisation et les anomalies de la liaison N — R, sur laquelle nous avons moins insisté dans l'interprétation actuelle des spectres que nous avions cru devoir le faire dans de précédentes publications n'en existent vraisemblablement pas moins. Cette liaison anormale joue peut-être un rôle dans les phénomènes de transpeptidation décrits par Schœnheimer, Ratner et Rittenberg (93).

L'idée d'une rupture de la liaison peptidique à ce niveau n'est pas impossible à concevoir puisque à l'aide d'acides aminés marqués à la fois par un azote N^{15} et par du deutérium fixé sur la chaîne carbonée, Schœnheimer, Ratner et Rittenberg (94) et Ratner, Schœnheimer, Keston et Rittenberg (84) ont montré que 1/3 au moins de l'azote marqué introduit au cours de l'expérience quitte la chaîne hydrocarbonée qui le portait :



Ceci a été expliqué par l'association d'une désamination et d'une réamination associées à la transpeptidation. On pourrait tout aussi bien l'attribuer à une rupture de la chaîne au point indiqué sur le schéma ci-dessus, associée à une réamination par un réarrangement interne du radical isolé, à un échange avec l'acide aminé de remplacement ou par tout autre mécanisme de réamination.

BIBLIOGRAPHIE

1. Aelion (R.). — *Thèse Ingénieur-Docteur*, Paris, 1948, Masson, éd.
2. Aelion et Lenormant. — *C. R.*, 1947, **224**, 904.
3. Anakrishnan. — *Proc. Ind. Ac. Sc.*, 1937, **5** A, 200.
4. Anslow et Lyman. — *J. Opt. Soc. Am.*, 1941, **31**, 114.
5. Anslow et Nassar. — *J. Opt. Soc. Am.*, 1941, **31**, 118.
6. Askinas. — *Wien. Ann. Phys.*, 1895, **55**, 401.
7. Astbury. — *J. Chem. Soc.*, 1942, 337.
8. Astbury et Bell. — *Nature*, 1941, **147**, 696.

9. Astbury, Dalgliesh, Darmon et Sutherland. — *Nature*, 1948, **162**, 596.
10. Baby, Tuck et Madsen. — *J. Chem. Soc.*, 1910, **97**, 579.
11. Baker et Fuller. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 1120.
12. Bath et Ellis. — *J. Chem. Phys.*, 1941, **45**, 204.
13. Bawden et Pirie. — *Brit. J. Exp. Path.*, 1938, **19**, 251.
14. Buswell, Downing et Rodebusch. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 227.
15. Buswell, Krebs et Rodebusch. — a) *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 2603 ; b) *J. Chem. Phys.*, 1940, **44**, 1126.
16. Buswell, Rodebusch et Roy. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 2444.
17. Coblentz (W. W.). — *Bull. of Standards*, 1911, **7**, 619.
18. Cohn et Edsall. — *Proteins, aminoacides and peptides*. Reinhold, New-York, 1943, 328.
19. Corey. — *Advances in protein chemistry*. Academic Press, New-York, 1948, **4**, 398.
20. Corey. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 1598.
21. Crawford, Avery et Linnet. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 682.
22. Dadieu, Jele et Kohlrausch. — *Sitzber. Akad. Wii. Wien*, 1931, **58**, 428.
23. Dakin. — a) *J. Biol. Chem.*, 1910, **8**, 25 ; b) *Am. Chem. J.*, 1910, **44**, 48.
24. Darmon et Sutherland. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2074.
25. Dennisson et Hardy. — *Phys. Rew.*, 1932, **39**, 938.
26. Dervichian. — *J. Chim. Phys.*, 1941, **38**, 59 ; *J. Chem. Phys.*, 1943, **11**, 236.
27. Dhere. — *Recherches spectrographiques sur l'absorption des rayons ultra-violets par les substances albuminoïdes, les protéides et leurs dérivés*. Fragière, éd., Fribourg, 1909.
28. Dubuisson (M.), Leconte (J.) et Monnier (A. M.). — *Arch. Inter. de Physiol.*, 1942, **52**, 408.
29. Duval (Cl.) et Leconte (J.). — *Bull. Soc. Chim. F.*, 1943, **10**. 180.
30. Duval (C.), Leconte (J.) et Douville (F.). — *Ann. de Phys.*, 1942, **17**, 5.
31. Edsall (J. T.) et Scheinberg (H.). — *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 520.
32. Elliot et Ambrose. — *Nature*, 1947, **159**, 641.
33. Ellis et Bath. — a) *Phys. Rew.*, 1938, **54**, 236 ; b) *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 108 et 123.
34. Fankuchen. — *Advances in protein chemistry*, vol. **2**, 387. Academic Press, New-York.
35. Fischer (E.). — *Ber.*, 1902, **35**, 1095.
36. Freyman (M.). — *Thèse Sciences*, Paris, 1938, Masson, éd.
37. Freyman (M.) et Freyman (R.). — a) *C. R.*, 1936, **202**, 1858 ; b) *J. de Phys.*, 1936, **7**, 505 ; 1938, **9**, 517 ; 1939, **10**, 1 ; c) *Ann. Chim.*, 1939, **11**, 11.
38. Gordy. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 605.
39. Halverson (F.). — *Rew. of Mod. Phys.*, 1947, **19**, 87.
40. Hantzch. — *Ber.*, 1931, **64**, 661.
41. Hardy (J. D.) et Muschenheim (C.). — *J. Clin. Invest.*, 1934, **13**, 1 et 817.
42. Hartridge et Hill. — *J. of Physiol.*, 1914, **48**, 11.
43. Hartridge et Hill. — *Roy. Soc. Proc.*, 1915, **89**, 58 B.

44. Hertzberg. — *Infra-red and Raman spectra*. D. Van Nostrand, New-York, 1945.
45. Hofmeister (F.). — *Ergeb. d. Physiol.*, 1902, **1**, 759.
45 *bis*. Kahovec (L.) et Knollmuller (K.). — *Z. Phys. Chem.*, 1941, **51** B, 49.
46. Kellner (L.). — *Proc. Roy. Soc. London*, 1941, **177** A, 447.
48. Kohlbausch. — *Ramanspectren in Hand- und Jahrbuch der chemischen physik*, 1943, **9**. Akademische Verlag. Becker et Erler.
49. Kohlrausch et Pongratz. — *Z. Phys. Chem.*, 1934, **27** B, 176.
50. Kohlrausch et Pongratz. — *Monatsch. Chem.*, 1937, **70**, 227.
51. Kohlrausch et Seka. — *Z. Phys. Chem.*, *a*) 1937, **38** B, 72 ; *b*) 1939, **43** B, 355.
52. Kumler et Porter. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 2549.
53. Lavin, Loring et Stanley. *J. Biol. Chem.*, 1939, **130**, 259.
54. Lecomte (J.). — *Cahiers de Phys.*, 1943, nº 17, 1.
55. Lecomte, Champetier et Clément. — *C. R.*, 1947, **224**, 553.
56. Lecomte et Freyman. — *Bull. Soc. Chim. F.*, 1941, **8**, 661.
57. Lecomte, Gray et Taboury. — *Bull. Soc. Chim. F.*, 1947, **14**, 774.
58. Lenormant (H.). — *Thèse de Médecine*, Paris, 1943. Masson, éd.
59. Lenormant (H.). — *C. R.*, 1945, **220**, 711.
60. Lenormant (H.). — *C. R.*, 1945, **221**, 58.
61. Lenormant (H.). — *C. R.*, 1945, **221**, 545.
62. Lenormant (H.). — *J. de Chim. Phys.*, 1946, **43**, 327.
63. Lenormant (H.). — *C. R.*, 1946, **222**, 136.
64. Lenormant (H.). — *C. R.*, 1946, **222**, 1432.
65. Lenormant (H.). — *C. R.*, 1947, **224**, 1219.
66. Lenormant (H.). — *Bull. Soc. Chim. F.*, 1948, **15**, 33.
67. Levenne. — *J. of Gen. Phys.*, 1925, **8**, 183.
68. Levenne. — *J. of Biol. Chem.*, 1925, **83**, 661.
69. Levenne et Rass. — *J. Biol. Chem.*, 1928, **78**, 145.
70. Levenne et Platz. — a) *J. biol. Chem.*, 1926, **68**, 277 ; 1926, **70**, 219 1925, **63**, 661 ; b) *J. Gen. Physiol.*, 1925, **8**, 183.
71. Levenne et Steiger. — *J. Biol. Chem.*, 1930, **86**, 703 ; 1932, **98**, 321.
72. Mann et Thompson. — *Nature*, 1947, **160**, 17.
73. Mathieu (J. P.). — *Spectre de vibration et symétrie des molécules et des cristaux*, 1945, Paris, Hermann éd.
74. Meldrum et Turner. — *J. Chem. Soc.*, 1908, **93**, 876 ; 1910, **97**, 1605 et 1805.
75. Migeotte et Barker. — *Phys. Rew.*, 1936, **50**, 418.
76. Neuberger (A.). — *Advances in protein chemistry*, vol. **4**, 341. Academic Press, New-York.
77. Otvos et Edsall. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 632.
78. Pauling et Sherman. — *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, 606.
79. Ramart-Lucas (P.). — *Traité de Chimie organique* publié sous la direction de Grignard, **2**, fasc. 1, 122.
80. Ramart et Amagat. — *Bull. Soc. Chim. F.*, 1932, **51**, 965.
81. Ramart et Grunez. — *C. R.*, 1932, **195**, 959.
82. Ramart et Grunfelt. — *Bull. Soc. Chim. F.*, 1937, **4**, 478.
83. Ramart et Wohl. — *C. R.*, 1933, **196**, 120.

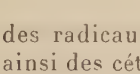
84. Ratner, Schœnheimer, Keston et Rittenberg. — *J. biol. Chem.*, 1940, **134**, 665.
85. Reitz et Wagner. — *Z. Phys. Chem.*, 1939, **43** B, 339.
86. Richards et Thompson. — *J. Chem. Soc. London*, 1947, 1248.
87. Rodebusch. — *The hydrogene bond and its significance to chemistry in Advances in nuclear chemistry and theorical organic chemistry*, 1945, 137. Interscience publishers.
88. Rodebusch et Buswell. — *J. Phys. Chem.*, 1939, **43**, 219.
89. Rucker (F.). — *Pfluger's Arch.*, 1933, **231**, 742.
90. Sannie et Poremski. — *Bull. Soc. Chim. F.*, 1937, **4**, 886.
91. Sannie et Poremski. — *Bull. Soc. Chim. F.*, 1939, **6**, 1629.
92. Sannie et Poremski. — *C. R.*, 1941, **212**, 786.
93. Schœnheimer, Ratner et Rittenberg. — *J. Biol. Chem.*, 1939, **127**, 333.
94. Schœnheimer, Ratner et Rittenberg. — *J. Biol. Chem.*, 1939, **130**, 703.
95. Senti et Harker. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 2008.
96. Spigel-Adolph. — *Arch. Path.*, 1931, **12**, 533.
97. Spigel-Adolph et Krumpel. — *Biochem. Z.*, 1927, **190**, 28.
98. Stair et Coblentz. — *Bull. of standards*, 1933, **11**, 703.
99. Stair et Coblentz. — *Bull. of standards*, 1935, **15**, 295.
100. Stitt. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 297.
101. Strecker. — *Liebig's Ann.*, 1857, **103**, 324.
102. Tafel et Enoch. — *Ber.*, 1890, **23**, 104.
103. Thatte et Joglekar. — *Phil. Mag.*, 1935, **19**, 1116.
104. Thompson et Torkington. — *Trans. Farad. Soc.*, 1945, **41**, 246.
105. Titherley. — *J. Chem. Soc. London*, 1901, **79**, 391.
106. Waldschmidt, Leitz et Schaffner. — *Ber.*, 1925, **58**, 1356.
107. Weeland. — *The theorie of resonance*, 1945, 98. Wiley éd., New-York.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES DICÉTIMINES ET DE LEURS DÉRIVÉS

Par Kanji G. ASHAR

INTRODUCTION

Le radical $=NH$ remplaçant l'oxygène carbonilique dans des cétones est le groupement caractéristique des cétimines. Dans la formule :



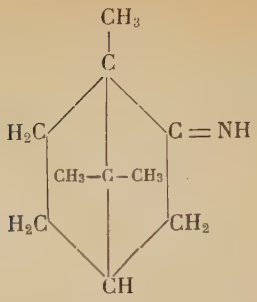
les résidus R peuvent être des radicaux aromatiques, aliphatiques ou les deux à la fois et on a ainsi des cétimines aromatiques, mixtes ou aliphatiques, mais ces dernières de même que les cétimines cyclaniques n'ont pas été isolées jusqu'à présent à l'état libre en raison de leur très grande instabilité.

D'autre part, on connaît depuis très longtemps les cétimines N-substituées (cétoanilines) préparées par diverses méthodes.

La première cétimine préparée, d'après nos connaissances (1), fut une cétimine terpénique : la camphre-imine de Tiemann, Mahla et Mering (1) ; et elle possède une stabilité particulière due à sa constitution.

---

(1) Il faut cependant noter qu'en 1891, Hantzsch et Kraft (2) ont obtenu le chlorhydrate de la diphénylcétimine en chauffant le diphényldichlorométhane avec de l'uréthane à 130°. Ces auteurs signalent avoir isolé l'imine sous forme d'huile, par action d'ammoniac sur le sel mais n'indiquent aucune constante physique.



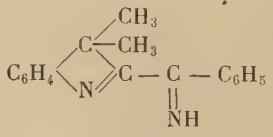
Blaise (3) en 1901, en introduisant la méthode de préparation des cétones par action des organomagnésiens mixtes de Grignard sur les nitriles :

$$R-C\equiv N + R'MgX \rightarrow R-\overset{R'}{\underset{|}{C}}=NMgX$$

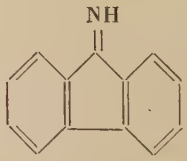
$$R-\overset{R'}{\underset{|}{C}}=NMgX + 2H_2O \rightarrow R-CO-R'$$

a indiqué l'existence, comme terme intermédiaire, d'un dérivé iminé.

Puis en 1909, Plancher et Giumelli (4) signalent avoir séparé un composé iminé intermédiaire dans la réaction de Blaise, en condensant le bromure de phénylmagnésium avec le diméthylindolinylformonitrile. Mais c'est un composé complexe dans lequel la fonction imine est stabilisée par les groupements qui l'entourent. D'ailleurs l'étude de cette substance n'a pas été poursuivie, aussi ses constantes et propriétés ne sont pas indiquées.



Kliegl (5), en 1910, a préparé la fluorénone-imine par réduction de la fluorénone-oxime mais il s'agit ici d'une cétimine ayant une constitution spéciale.



Ce n'est que depuis les travaux de Moureu et Mignonac (6) en 1913 qu'on connaît effectivement les cétimines (1). Ces auteurs, reprenant la réaction de Blaise, sont parvenus à isoler ces corps intermédiaires et en démontrant le mécanisme exact de la réaction ont établi une méthode régulière d'obtention des diarylcétimines et des alkylarylcétimines (cétimines mixtes) auxquelles ils ont attribué la constitution suivante :

où R et Al représentent respectivement un radical aromatique et aliphatique.

Leur méthode consiste, soit à décomposer à basse température (— 15°) la combinaison azotohalogénomagnésienne et à extraire l'imine par un solvant, soit à traiter directement la combinaison par un acide anhydre (ClH, acide acétique), puis libérer la base de son sel au moyen d'ammoniac sec. Ces auteurs ont préparé ainsi diverses cétimines tant aromatiques que mixtes et leurs dérivés acétylés.

Ils ont en outre préparé et étudié les substances résultant de la condensation de deux molécules d'une cétimine mixte avec perte d'une molécule d'ammoniac, qu'ils ont appelées cétisocétimines.

Depuis leurs travaux, plusieurs chercheurs, parmi lesquels Tchitchibabine et Koriaguine (8), Bary (9), Bruylants (10), Jaspers (11), Mme Ramart-Lucas et Salmon-Legagneur (12) ont contribué par la même méthode à accroître la liste des cétimines.

On a aussi essayé, mais en vain jusqu'ici, d'obtenir des cétimines éthyléniques (Bruylants et Gevaert (13)); et Jirou (14) en cherchant à préparer des cétimines acétyléniques, n'a pu les obtenir qu'à l'état polymérisé.

De même qu'il existe des di-alcools, di-aldéhydes, di-acides, etc., on pouvait également prévoir, du moins en théorie, la possibilité de formation des dicétimines correspondant aux dicétones. Mais jusqu'à présent, à part les di-imines correspondant aux quinones, préparées par Willstätter et Pfannenstiel (15), Cordone (16), etc., à notre connaissance, aucune dicétimine correspondant aux dicétones n'a été isolée. Ces dicétimines pouvaient être aromatiques, mixtes, aliphatiques ou cyclaniques, et nous nous sommes proposé de préparer celles des deux premiers groupes et étudier leurs propriétés au point de vue réactivité et stabilité.

Les dicétimines devraient donner toutes les réactions communes

---

(1) A la même époque, Bellet (7) fait mention du chlorhydrate d'une cétimine sans toutefois avoir isolé la base.

aux cétimines et nous permettre de préparer des di-sels, des dérivés diacétylés et des dicétimines disubstituées. Ces dernières, ainsi que les dicétimines elles-mêmes, devraient nous conduire aux diamines correspondantes en fixant deux molécules d'hydrogène.

Pour aborder l'étude de ces substances, nous pouvons appliquer la méthode générale de synthèse qui consiste à faire réagir des dérivés organomagnésiens sur les nitriles.

Mais ici, on pouvait être conduit aux dicétimines par deux voies différentes : condensation d'un nitrile avec un dimagnésien ou action d'un monomagnésien sur un dinitrile.

De très nombreux auteurs, parmi lesquels Grignard et Tissier (17), Braun et Sobecki (18), Hepwort (19), Houben (20), Votocek et Köhler (21), Bodroux (22), Bruhat et Thomas (23), ont essayé de préparer les di et poly-magnésiens aussi bien aliphatiques qu'aromatiques et ont constaté qu'ils ne se forment que dans certains cas et avec un mauvais rendement. Ainsi ce procédé paraît inutilisable pour l'obtention des dicétimines pures. Nous avons donc adopté la deuxième méthode qui consiste à condenser un organomagnésien mixte (aromatique, aliphatique) avec un dinitrile pouvant être de la série aromatique ou aliphatique.

Il convient cependant de remarquer que si l'action d'un organomagnésien mixte sur les nitriles aromatiques conduit aux cétimines puis aux cétones, il n'en est pas toujours de même en ce qui concerne les nitriles aliphatiques et arylaliphatiques qui, réagissant sous la forme cétène-imine, donnent des polymères nitriliques. Dans ce cas, l'obtention des cétones en quantité notable, dépend du degré de carburation du nitrile ainsi que du radical organique de l'organomagnésien. Effectivement, l'emploi d'un nitrile à poids moléculaire élevé et d'organomagnésien aromatique favorise considérablement la formation des cétones.

De la même manière, les dinitriles aliphatiques réagissent sous la forme cétène-imine. C'est ainsi qu'à part le cyanogène qui a un caractère spécial et réagit d'une manière particulière avec les organomagnésiens (Blaise (24), Grignard, Bellet et Courtot (25)), le dinitrile glutarique étudié par Bruylants (26), réagissant sous son aciforme, décompose l'organomagnésien de la série grasse avec mise en liberté d'hydrocarbure, et par hydrolyse, on obtient un peu de dimère à côté de la majeure partie du dinitrile. Avec le magnésien phénylique, un seul groupement nitrile entre en réaction en donnant un corps cyclique, le phényltétrahydropyridine. Bruylants et Dewael (27) ont constaté la formation d'une amidine cyclique par action du magnésien benzylique sur le même dinitrile.

Compère (28), en étudiant l'action d'organomagnésiens sur l'adiponitrile, constate qu'avec un excès de magnésien de la série grasse, il y a dégagement d'hydrocarbure, cyclisation d'environ 10 o/o du

produit pour donner 1-imino 2-cyanocyclopentane et qu'il ne se forme qu'extrêmement peu de dicétone. Avec le magnésien benzylique, on obtient un peu de dicétone, tandis que le magnésien phénylique fournit la dicétone avec un meilleur rendement.

Par contre, les dinitriles aromatiques réagissent normalement sur les organomagnésiens, suivant le schéma de Blaise et donnent les dicétones. De Milt et Sartor (29) ont fait réagir les magnésiens éthylique, phénylique et benzylique sur le dicyan-4-4′ biphényle et ont obtenu les dicétones correspondantes.

Pour préparer les dicétimines, nous avons donc utilisé le dicyan-4-4′ biphényle et l'hexandinitrile-1-6 (adiponitrile) et employé les méthodes classiques de Moureu et Mignonac pour la préparation et séparation de ces bases.

Ce travail se divisera donc en quatre parties.

La première sera consacrée à l'étude de la dicétimine aromatique et de ses dérivés et nous distinguerons :

I. — Action de bromure de phénylmagnésium sur le dinitrile dicyan-4-4′ biphényle et obtention de la diphényl-7-7′ *p*-*p*′-bitolyldiimine-7-7′;

II. — Préparation de la diamine primaire et des dianilides par hydrogénation de la dicétimine et de son dérivé diacétylé ;

III. — Condensation de la dicétimine avec les diverses amines primaires en vue de comparer sa réactivité avec ces dernières et de préparer les dicétimines disubstituées (dianiles) ;

IV. — Préparation des diamines bis-secondaires par hydrogénation des dicétimines disubstituées.

La deuxième partie comprend la préparation de la dicétimine mixte par action d'un alcoyl magnésien (bromure d'éthylmagnésium) sur un dinitrile aromatique (dicyan-4-4′ biphényle).

En troisième partie, nous exposerons :

I. — L'étude d'une dicétimine mixte obtenue par action d'un arylmagnésien (bromure de phénylmagnésium) sur un dinitrile aliphatique : l'hexandinitrile-1-6 (adiponitrile) ;

II. — Hydrogénation des dérivés diacétylés de la dicétimine ;

III. — Action du bromure de α-naphtyl magnésium sur l'hexandinitrile-1-6.

Enfin les conclusions auxquelles nous sommes arrivés au cours de ce travail feront l'objet de la quatrième partie.

PREMIÈRE PARTIE

DICÉTIMINES AROMATIQUES

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DE LA DIPHÉNYL-7-7′ *p-p′*-BITOLYLDI-IMINE-7-7′ PAR ACTION DE BROMURE DE PHÉNYLMAGNÉSIUM SUR LE DICYAN-4-4′ BIPHÉNYLE

Diphényl-7-7′ p-p′-*bitolyldi-imine-7-7′* :

$(C_{26}H_{20}N_2)$.

Dans le bromure de phénylmagnésium préparé à partir de 1,94 g. de magnésium, 12,6 g. de bromobenzène (0,08 mol.) et environ 70 cm³ d'éther anhydre (ce qui représente le double de la quantité théorique) on introduit petit à petit et en agitant, une solution chaude de 4,08 g. (0,02 mol.) de dinitrile dicyan-4-4′ biphényle (¹) dissous dans 105 g. de benzène anhydre. Le précipité brun orangé de la combinaison magnésienne qui se forme immédiatement redissout lentement. Lorsque l'addition est terminée, on chauffe au bain-marie pendant 3 heures à douce ébullition.

Après refroidissement, la combinaison azotobromomagnésienne en solution est décomposée suivant la technique indiquée par Moureu et Mignonac, c'est-à-dire à basse température, par un mélange de glace et chlorure d'ammonium (— 15°). La majeure partie de l'imine se sépare sous forme de précipité jaune pâle, qui après essorage et plu-

(¹) Le dinitrile dicyan-4-4′ biphényle est préparé à partir de la benzidine par la réaction de Sandmayer suivant la méthode indiquée par De Milt et Sartor (29).

sieurs lavages par l'alcool absolu et ensuite par l'éther anhydre, est desséché dans le vide.

Le filtrat contient le reste de l'imine dissoute dans le benzène. On décante cette solution orangée et après l'avoir séchée plusieurs fois sur le sulfate de sodium anhydre, on précipite le dichlorhydrate de l'imine par passage d'un courant d'acide chlorhydrique gazeux sec. Après centrifugation et plusieurs lavages par benzène anhydre, le chlorhydrate est remis en suspension dans le même solvant et la base est régénérée par un courant de gaz ammoniac sec. Après élimination par essorage du chlorure d'ammonium formé et distillation du benzène, on obtient l'imine sous forme de cristaux jaunes fondant à 177°-178°. La substance est souillée de traces d'impuretés colorées provenant du dinitrile qu'on ne parvient pas à éliminer complètement même après deux cristallisations dans le benzène. Elle fond alors à 179°-180°. Une nouvelle cristallisation dans le dioxane nous fournit un produit pur fondant à 181°.

Le produit obtenu sous forme de précipité jaune pâle au moment de la décomposition du complexe, est dissous à chaud dans le benzène anhydre et filtré pour éliminer le chlorure d'ammonium qu'il pourrait contenir. De cette solution benzénique, l'imine pure peut être isolée par passage à son chlorhydrate et décomposition de celui-ci par l'ammoniac sec comme il est indiqué ci-dessus, mais si la décomposition de la combinaison azotobromomagnésienne est menée avec toutes les précautions nécessaires, cette opération devient inutile, car le produit est alors presque pur et totalement exempt de la dicétone. Il suffit de distiller le solvant. Les cristaux légèrement jaunes ainsi obtenus, fondent à 178°-179°. Par recristallisation dans le dioxane anhydre, on obtient la diphényl-7-7′ *p*-*p*′-bitolyldiimine-7-7′ pure. F. 181°.

On obtient au total 5,47 *g*. d'imine très pure, ce qui correspond à un rendement pratique de 77 o/o.

Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 7,7. — Calc. : N, 7,77.

Hydrolyse (ClH 2N) : On obtient une molécule de dicétone dibenzoyl-4-4′ biphényle et deux molécules de chlorure d'ammonium.

Propriétés. — L'imine est insoluble dans l'éther, un peu soluble à chaud dans l'alcool absolu d'où elle recristallise sous forme de paillettes fondant également à 181°. Elle est facilement soluble dans le chloroforme et bien soluble à chaud dans le benzène, le toluène et le dioxane. Cristallisée dans ce dernier, elle se présente sous forme de paillettes à aspect nacré dû à un clivage imparfait qui donne des surfaces ondulées et ceci comporte des extinctions droites quelque peu roulantes.

Cette dicétimine, malgré ses deux fonctions, est relativement très stable. A température ambiante et au contact de l'humidité, elle ne

s'hydrolyse qu'extrêmement lentement. Cette stabilité est supérieure à celle de la diphénylcétimine, ce qui est dû à son poids moléculaire élevé. Avec des acides minéraux ainsi qu'organiques, elle donne des disels tels que les dichlorhydrates, les disulfates et les dioxalates.

Dichlorhydrate de la diphényl-7-7' p-p'-*bitolyldi-imine-7-7'*. — On précipite le dichlorhydrate par un courant d'acide chlorhydrique gazeux sec dans la solution benzénique de l'imine. Après centrifugation, on lave plusieurs fois le précipité, d'abord par le benzène, puis par l'éther anhydre.

Il diffère des chlorhydrates des autres imines du fait qu'il n'est qu'extrêmement peu soluble dans l'eau ainsi que dans le chloroforme. Cette particularité est certainement due à la grosseur de la molécule. A température ambiante, il ne s'hydrolyse que lentement au contact de l'eau.

Chauffé en tube capillaire scellé, la couleur commence à foncer dès 265° pour brunir fortement vers 300° et il se décompose complètement sans fondre vers 310° en laissant un résidu noirâtre. Chauffé à l'air libre (bloc Maquenne), il fond à 273°.

Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 6,27. — Calc. pour le dichlorhydrate : N, 6,47. — (Gravimétrie) : Tr. o/o : Cl, 16,35. — Calc. pour le dichlorhydrate : Cl, 16,4.

Hydrolyse. — La dicétone et le chlorure d'ammonium obtenus correspondent aux quantités théoriques.

Les diacides tels que sulfurique et oxalique donnent généralement des sels acides des cétimines. Les oxalates acides des cétimines sont connus depuis assez longtemps (Jirou (14), Virion (30)), tandis que le sulfate fut signalé pour la première fois par Cantarel (31) qui a préparé le sulfate acide de la diphénylcétimine. Il etait donc intéressant d'examiner si dans le cas d'une dicétimine, ces acides donneraient des sels acides ou bien des sels neutres par salification des deux fonctions imine par la même molécule de l'acide. Nous avons donc préparé le sulfate ainsi que l'oxalate de la dicétimine.

Disulfate de la diphényl-7-7' p-p'-*bitolyldi-imine-7-7'*. — La cétimine est mise en solution dans le dioxane anhydre et on fait tomber goutte à goutte dans cette solution et en agitant, la quantité théorique d'acide sulfurique pur dissous dans l'éther anhydre. Le sulfate de la cétimine qui précipite immédiatement sous forme de flocules, est centrifugé et lavé plusieurs fois à l'éther anhydre.

Ce sel, très légèrement teint en jaune crème, est presque insoluble dans l'alcool absolu à chaud, mais se dissout un peu dans l'eau. Sa solution aqueuse a une réaction acide au papier tournesol. Au contact de l'eau, il s'hydrolyse très facilement, même à froid.

Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 4,78. — Calc. pour le disulfate acide : N, 5,04. Calc. pour le sulfate neutre : N, 6,11.

Hydrolyse (5 cm³ H_2O, 1 heure 100°).

	Substance 0,1515 g.		
	Dicétone	Sulfate acide d'ammonium	Sulfate neutre d'ammonium
Trouvé	0,0924 g.	0,0662 g.	—
Calc. pour le disulfate acide.	0,0986 »	0,0626 »	—
Calc. pour le sulfate neutre.	0,1197 »	—	0,0436 g.

Le sel examiné est donc le disulfate acide de la diphényl-7-7' *p-p'*-bitolyldi-imine-7-7'. Il ne résiste pas bien à la chaleur. Chauffé en capillaire scellé au bain de Thiele, il commence à décomposer en jaunissant légèrement vers 195° et fond à 212°-216°. Au bloc Maquenne, il fond instantanément en se décomposant vers 245°.

Dioxalate de la diphényl-7-7' p-p'-bitolyldi-imine-7-7'. — A une solution de l'imine dans le dioxane anhydre, on ajoute goutte à goutte et en agitant une solution à 5 o/o d'acide oxalique anhydre dans l'éther absolu. Le précipité blanc à peine coloré en jaune rosé qui se forme immédiatement est rapidement essoré et lavé plusieurs fois, d'abord au dioxane anhydre, puis à l'éther anhydre, de façon à enlever toute trace de l'imine et de l'acide oxalique.

Après dessiccation dans le vide sulfurique, ce corps soumis à l'analyse a donné les résultats suivants :

Anal (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 4,93. — Calc. pour le dioxalate acide N, 5,19. Calc. pour l'oxalate neutre : N, 6,22.

Hydrolyse (10 cm³ H_2O, 2 heures 100°).

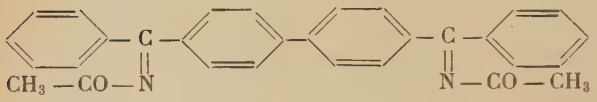
	Substance 0,269 g.		
	Trouvé	Calculé pour dioxalate acide	Calculé pour oxalate neutre
Dibenzoyl-4-4' biphényle .	0,1703 g.	0,1803 g.	0,2164 g.
Acide oxalique	0,0853 »	0,0896 »	0,0538 »

L'analyse démontre que c'est bien un dioxalate acide qui se forme. Il est extrêmement peu soluble dans l'eau et sa solution aqueuse a une réaction nettement acide. En présence d'eau, il s'hydrolyse à froid mais plus lentement que le disulfate. Comme ce dernier également il résiste mal à l'action de la chaleur. Chauffé en tube capillaire scellé au bain d'acide sulfurique, il commence à décomposer vers 210° et fond avec décomposition complète à 220°. Au bloc Maquenne, il fond avec décomposition à 223°-225°.

Ceci nous indique que la dicétimine se comporte comme les cétimines et que les deux fonctions imine réagissent simultanément. Il nous a donc paru intéressant de préparer le dérivé diacétylé de la dicétimine.

Les acidylcétimines ont été préparées par Moureu et Mignonac. On peut les obtenir par action d'anhydride ou de chlorure d'acide, soit directement sur une cétimine, soit sur le complexe azotohalogénomagnésien. Etant donné que la diphényl-7-7′ *p-p′*-bitolyldi-imine-7-7′ est très stable et qu'on l'obtient avec un bon rendement, nous avons préparé le dérivé diacétylé par action de l'anhydride acétique sur la dicétimine.

Diphényl-7-7′ p-p′*-bitolyldiacétyldi-imine-7-7′ :*



($C_{30}H_{24}O_2N_2$).

À 2,88 g. (0,08 mol.) de la diphényl-7-7′ *p-p′*-bitolyldi-imine-7-7′, on ajoute 25 g. d'anhydride acétique qui solubilise une grande partie de l'imine à froid. Il n'y a pas de dégagement notable de chaleur. Par chauffage, l'imine est dissoute complètement. La réaction est terminée en chauffant à reflux pendant 4 h. 30 au bain-marie. Par refroidissement, le dérivé acétylé précipite sous forme de cristaux qu'on essore et lave plusieurs fois à l'éther anhydre pour enlever toute trace de l'anhydride acétique. On obtient 3,4 g. du dérivé acétylé sous forme de cristaux tabulaires et assez opaques à l'extinction parfois droite, parfois oblique, fondant à 180°-185°. Ce produit est constitué d'un mélange de stéréoisomères comme dans le cas de la diphényl-1-6 hexandiacétyldi-imine-1-6 que nous signalons par ailleurs. Il est insoluble dans l'éther, très peu soluble dans l'alcool absolu ainsi que dans l'alcool méthylique à chaud et facilement soluble dans le dioxane à chaud.

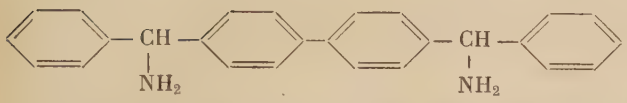
Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 6,23. — Calc. : N, 6,31.

Hydrolyse : La dicétone et le chlorure d'ammonium s'obtiennent par hydrolyse en milieu chlorhydrique, en quantités correspondant au dérivé diacétylé.

CHAPITRE II

DIAMINE PRIMAIRE

1. *α-α'-diphényl* p-p'-*bitolyldiamine-7-7'* :



$(C_{26}H_{24}N_2)$.

Cette diamine peut être aisément obtenue par l'hydrogénation de la diphényl-7-7' *p-p'*-bitolyldi-imine-7-7' effectuée à la pression atmosphérique et en présence de nickel catalyseur. Les cétimines peuvent être généralement hydrogénées à la température ambiante (Mignonac) (32) mais ayant constaté que l'absorption d'hydrogène dans le cas de cette dicétimine diminue rapidement et s'arrête presque complètement au bout de quelques minutes, nous avons dû effectuer cette hydrogénation à chaud. A 50°, l'absorption d'hydrogène est relativement lente, mais la grande stabilité de la dicétimine vis-à-vis de la chaleur permet d'élever la température et d'opérer à 70°. Nous avons utilisé le dioxane pur et anhydre comme solvant et le nickel de Raney comme catalyseur.

1,08 g. (0,003 mol.) de la dicétimine dissous dans 25 cm^3 de dioxane sont introduits avec environ 0,4 g. de nickel dans une fiole conique montée sur une machine à secousses et portant une tubulaire latérale reliée à un voluménomètre à hydrogène. La température est maintenue à 70° par chauffage électrique. La pression est très voisine de la pression atmosphérique. L'hydrogénation, assez lente au début, devient rapide au bout de quelques instants et se poursuit avec à peu près la même vitesse jusqu'à 83 o/o de la réaction, puis diminue progressivement pour s'arrêter presque complètement lorsque la quantité théorique d'hydrogène est absorbée.

Ainsi que nous le verrons plus loin dans le cas de condensation de la dicétimine avec diverses amines et celui d'hydrogénation des dicétimines disubstituées, nous constatons ici qu'il n'y a pas de différence de réactivité des deux fonctions imine, toutes les deux s'hydrogénant en même temps (voir fig. 1).

A la fin de l'opération qui dure environ 3 heures, la solution a une légère fluorescence bleu verdâtre. Après élimination du catalyseur, la solution, concentrée, laisse déposer, au bout de quelques heures, des cristaux très blancs fondant à 151°-153°. La base purifiée par recristallisation dans le même solvant, fond à 153°. On obtient

environ 1 g. de produit qui, compte tenu des pertes au cours de la purification, représente un rendement quantitatif en amine. Elle est un peu soluble dans l'éther bouillant, et se dissout facilement à chaud dans le benzène, toluène, alcools méthylique et éthylique.

Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 7,6. — Calc. : N, 7,69.

Dichlorhydrate. — Ce sel est obtenu facilement par action d'acide chlorhydrique aqueux sur la solution alcoolique de la diamine. On le recristallise dans l'eau très légèrement chlorhydrique ou bien dans l'alcool.

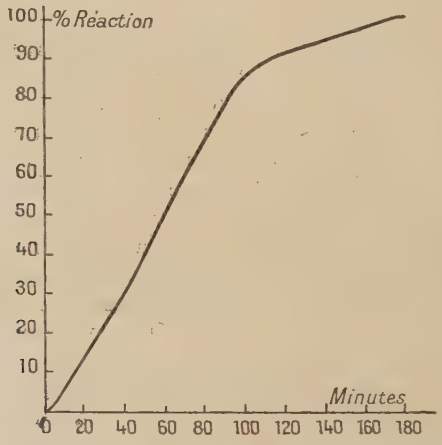
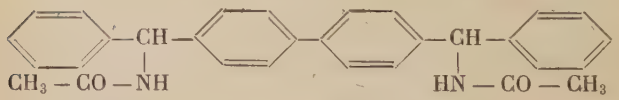


Fig. 1. — Hydrogénation à 70° de la diphényl-7-7' *p-p'*-bitolyldi-imine-7-7'.

C'est un corps blanc F. 296° au bloc Maquenne, soluble dans l'eau ainsi que dans l'alcool à chaud.

Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 6,34. — Calc. : N, 6,4. — (Gravimétrie) : Tr. o/o : Cl, 15,8. — Calc. : Cl, 16,24.

2. α-α'-*diphényl* p-p'-*bitolyldiacétyldiamine-7-7'* :



($C_{30}H_{28}O_2N_2$).

On pourrait obtenir le dérivé diacétylé de la diamine que nous venons de préparer par hydrogénation de la diacétyldicétimine ainsi que par l'acétylation directe de la diamine.

Mettelock (33) a hydrogéné en présence de nickel réduit, des acétylcétimines qui sont les termes intermédiaires dans la préparation des amines acétylées par hydrogénation des oximes acétylés. Nous avons effectué cette hydrogénation en utilisant le nickel de Raney comme catalyseur et en vue de la comparer avec celle de la dicétimine, nous avons maintenu la même concentration moléculaire de la substance dans le solvant.

a) *Hydrogénation de la diphényl-7-7'* p-p'-*bitolyldiacétyldiimine-7-7'*. — 0,888 g. (0,002 mol.) du dérivé diacétylé de la dicétimine dissous dans 17 cm³ de dioxane est introduit dans la fiole et soumis à l'hydrogénation comme dans le cas précédent, en présence

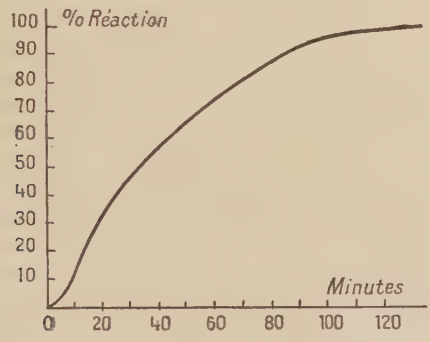


Fig. 2. — Hydrogénation à 49° de la diphényl-7-7' *p-p'*-bitolyldiacétyldi-imine-7-7

de 0,3 g. de nickel de Raney. L'absorption d'hydrogène étant très lente à la température ambiante, nous avons opéré à 49°. A cette température, elle devient rapide au bout de 5 minutes, atteint 29,2 o/o de la quantité théorique en 20 minutes, continue à peu près au même rythme pour arriver à 53,1 o/o en 40 minutes et diminue progressivement pour s'arrêter presque complètement au bout de 2 h. 10, lorsque le taux de la réaction est à 99 o/o. Nous observons la formation d'un précipité blanc au cours de l'hydrogénation.

Examinant la courbe figure 2, nous ne constatons aucun palier ; ceci indique que les deux fonctions s'hydrogènent en même temps. En outre, cette hydrogénation comparée avec celle de la dicétimine est beaucoup plus rapide car, même à 49°, elle s'achève en 2 h. 10, tandis que l'autre effectuée à 70° exige environ 3 heures.

Le catalyseur est séparé par centrifugation de la solution chaude du produit dissous dans un grand excès de mélange d'alcool méthylique et dioxane. Par concentration de la solution et cristallisation fractionnée, on obtient d'abord 0,38 g. d'un produit blanc bien cris-

tallisé fondant à 330°-332° (bloc Maquenne), puis 0,34 g. d'un corps cristallisé dont le point de fusion n'est pas bien net : 243°-250° (appareil de Thiele).

Ces deux corps résistent à l'hydrolyse en présence d'acide chlorhydrique dilué et leur teneur en azote correspond à la théorie.

		Substance F. 330°-332°		Substance F. 243°-250°
Anal. (Kjeldahl) :	Tr. o/o N. .	6,37		6,12
	Cal. o/o N .		6,25	

Ces résultats nous prouvent que les deux substances sont bien la α-α'-diphényl *p-p'*-bitolyldiacétyldiamine-7-7' et qu'au cours de l'hydrogénation, il ne s'est produit aucune élimination d'un groupement quelconque et en particulier celle du groupement acétyl. On est donc en présence des stéréoisomères dus à deux carbones asymétriques. La substance F. 330°-332° est presque entièrement constituée d'un seul isomère, tandis que l'autre doit être un mélange des deux, dans lequel le premier se trouve en toute petite proportion.

Afin de contrôler les produits obtenus, nous avons préparé les dérivés diacétylés de la α-α'-diphényl *p-p'*-bitolyldiamine-7-7' par acétylation de la diamine au moyen d'anhydride acétique.

b) *Acétylation de la α-α'-diphényl* p-p'-*bitolyldiamine-7-7'*. — On fait réagir l'anhydride acétique en excès sur la diamine qui s'y dissout à froid et on chauffe au bain-marie à l'ébullition pendant 4 heures. Par refroidissement, il précipite un corps blanc cristallin qu'on essore et lave plusieurs fois à l'éther. Après dessiccation dans le vide, ce corps fond à 323°-325° (bloc Maquenne) et après purification par une cristallisation dans un grand excès d'alcool méthylique, il fond à 330°-331° (B. M.).

Le filtrat, après élimination de la majeure partie de l'anhydride acétique et précipitation par un peu d'alcool méthylique, nous fournit en quantité un peu moindre que le précédent, un corps blanc fondant à 245°-250° (appareil de Thiele).

	Substance F. 330°-331°	Substance F. 245°-250°
Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o N.	6,4	6,28

Calc. pour la α-α'-diphényl *p-p'*-bitolyldiacétyldiamine-7-7' o/o N : 6,25.

Ces résultats montrent que ces deux corps sont identiques à ceux obtenus par hydrogénation de la diphényl-7-7' *p-p'*-bitolyldiacétyldiimine-7-7' et que celui fondant le plus haut est constitué presque entièrement d'un seul isomère, tandis que l'autre est un mélange des deux.

CHAPITRE III

DICÉTIMINES DISUBSTITUÉES

1° *Divers modes de formation des cétimines substituées.* — Les méthodes employées pour préparer les cétimines substituées :

$$\begin{matrix} R_1 \\ \\ R_2 \end{matrix} \!\!\diagdown\!\!\diagup C = N - R_3$$

sont extrêmement variées et suivant la nature des réactifs mis en œuvre, ces bases sont obtenues avec plus ou moins de difficultés.

Dès 1873, Engler et Heine (34) ont cherché à réaliser la condensation de cétone et amine et ont effectivement obtenu la (N-phényl) diméthylcétimine (acétoanile) en condensant, dans un tube scellé, l'aniline avec de l'acétone en présence d'anhydride phosphorique. Graebe (35), en 1899, obtient la (N-phényl) diphénylcétimine (benzophénone-anile) en faisant réagir l'aniline sur la benzophénone chauffée à 240°-250°. Cette méthode donnant un mauvais rendement, de nombreux auteurs (Nægelis, Reddelien, Moore, Knœvenagel, etc.) ont cherché à favoriser la réaction de condensation par l'emploi de divers corps tels que : sulfate de sodium fondu, chlorure de zinc-aniline, des hydracides, iode, anhydride phosphorique, etc... Mais ceux-ci ne conviennent qu'à des préparations particulières. Plus récemment, Weinreich (36) a montré que l'emploi de l'alumine comme catalyseur de déshydratation pouvait donner de bons résultats dans un nombre considérable de ce genre de condensations.

En 1877, Pauly (37) prépare pour la première fois la (N-phényl) diphénylcétimine en condensant l'aniline avec le diphényl-dichlorométhane (chlorure de benzophénone). Cette méthode d'obtention des cétimines substituées par condensation de l'amine avec un dérivé gem-di-halogéné ayant les deux atomes d'halogène sur le même atome de carbone fut employée avec succès par Hantzsch et ses collègues (38) de 1891 à 1897, puis par Sommlet (39) vers 1927.

Un autre procédé consiste à faire réagir l'amine sur le diéthylacétal de la cétone. En 1896, Claisen (40) a obtenu par cette voie la (N-phényl) diméthylcétimine ainsi que la (N-phényl) phénylméthylcétimine (acétophénone-anile) et en 1934, Hoch (41), en appliquant cette méthode, a obtenu quelques imines N-alcoylées.

Signalons encore qu'en 1933, Montagne et Rousseau (42) ont préparé quelques cétimines substituées par action d'un organomagnésien sur des anilides ou toluidides d'acides aliphatiques.

Mais les différentes méthodes que nous venons de décrire n'étant pas d'une application générale, il semble que la substitution directe de l'H fonctionnel des cétimines libres par un radical organique est le procédé le plus simple. Lorsque Moureu et Mignonac (43) ont démontré que les cétisocétimines résultant de la condensation de deux molécules d'une cétimine mixte (par exemple la phényléthylcétimine) avec dégagement d'ammoniac ne sont autres que les cétimines substituées — une molécule de l'imine réagissant sous sa forme tautomère, c'est-à-dire isocétimine qui n'est que l'amine primaire éthylénique :

$$R_1-CH_2-\underset{\text{Cétimine}}{\overset{R}{\overset{|}{C}}=N\!:\!H} + H_2N\!:\!-\underset{\text{Isocétimine}}{\overset{R}{\overset{|}{C}}=CH-R_1}$$

$$\rightarrow NH_3 + R_1-CH_2-\underset{\text{Cétisocétimine}}{\overset{R}{\overset{|}{C}}=N-\overset{R}{\overset{|}{C}}=CH-R_1}$$

il était dès lors à prévoir que les amines primaires saturées pourraient également se condenser avec les cétimines pour donner des cétimines substituées correspondantes.

En effet, en 1921, Reddelien (44) a obtenu des cétimines substituées par condensation des amines avec certaines cétimines seules ainsi qu'en présence d'autres corps tels que les sels halogénés des amines et le chlorure de zinc-aniline.

L'étude de la condensation imine-amine a été reprise par Mignonac et Couédic de Kékéran (45) qui ont montré que la réaction est reversible et qu'elle s'arrête dès que la tension de vapeur d'ammoniac

$$\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>\!C=NH + H_2N-R_3 \rightleftarrows \begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>\!C=N-R_3 + NH_3$$

atteint une certaine valeur. Depuis, Virion (30) et ensuite Cantarel (31) ont préparé les diverses cétimines substituées par action directe des amines sur les cétimines libres en déplaçant l'équilibre de la réaction par élimination d'ammoniac formé. Ce procédé a le grand avantage de donner des produits purs avec un rendement quantitatif.

En ce qui concerne les dicétimines disubstituées (dianiles), quelques-unes ont été préparées, parmi lesquelles nous citerons la diacétyldianile obtenue par Pechmann (46) par action d'aniline sur la butandione-2-3 (diacétyle) en milieu alcoolique et la dibenzoyldianile préparée d'abord par Siegfeld (47) en 1892 par action d'aniline sur le dibenzoyle en tube scellé en présence d'anhydride phosphorique, puis par de nombreux auteurs (Lachowicz, Knœvenagel, Reddelien, Weinreich) par les méthodes précitées pour l'obtention des mono-

cétimines substituées. A notre connaissance, la méthode d'action directe d'une amine primaire sur une dicétimine n'a pas été employée jusqu'à présent.

Nous nous sommes donc proposé de préparer les dicétimines disubstituées par le procédé de substitution directe de l'H fonctionnel de cétimines libres par un radical organique et comparer la réactivité des deux fonctions imine entre elles ainsi qu'envers les diverses amines en suivant la vitesse de condensation par les mesures du gaz gaz ammoniac dégagé.

2° *Mode opératoire.* — Les condensations avec les diverses amines sont effectuées dans un ballon de 50 cm³ muni d'un tube latéral portant un réfrigérant à reflux qui est relié à une boule de garde suivie d'un long capillaire. L'ammoniac dégagé dans la réaction est entraîné dans une fiole contenant de l'acide sulfurique de titre connu (N/3), par un léger courant d'hydrogène sec. Cette élimination d'ammoniac au fur et à mesure qu'il se dégage, déplace constamment l'équilibre de la réaction et favorise ainsi la formation de la cétimine substituée. Avec ce dispositif, tout risque d'hydrolyse de la cétimine par des vapeurs acides est écarté au moyen du capillaire et les produits qui pourraient être éventuellement entraînés par le courant d'hydrogène sont arrêtés par le réfrigérant.

La diphényl-7-7′ *p-p′*-bitolyldi-imine-7-7′ et les diverses amines sont introduites dans le ballon qu'on maintient à une température fixe au moyen d'un bain d'huile. La marche de la réaction est suivie par titrages périodiques de la solution d'acide sulfurique.

Afin de faciliter la purification des dicétimines disubstituées il est nécessaire que la réaction soit aussi complète que possible et à cet effet, nous avons dû employer les diverses amines en quantité double de la théorie.

3° *Les dicétimines disubstituées dérivées de la diphényl-7-7′ p-p′-bitolyldi-imine 7-7′.*

(N-N′-*phényl*) *diphényl-7-7′* p-p′-*bitolyldi-imine-7-7′* :

$(C_{38}H_{28}N_2)$.

On introduit dans le ballon 1,8 g. de la diphényl-7-7′ *p-p*-bitolyldi-imine-7-7′ et 1,86 g. d'aniline. La température est maintenue à 100° et le courant d'hydrogène est réglé à 70 bulles à la minute. La réaction est suivie par titrages périodiques de l'acide sulfurique.

Le mélange peu coloré au début devient plus jaune au fur et à

mesure que la condensation progresse. La courbe 1, figure 3, représente la marche de la réaction. La vitesse initiale est lente (période de chauffage et dissolution de l'imine), mais au bout de peu de temps, la condensation devient rapide et elle atteint 31,5 o/o en 1 h. 1/4, 55,6 o/o en 2 h. 45 minutes et 81 o/o au bout de 4 h. 45 minutes. Elle est pratiquement terminée en 8 heures avec 94,5 o/o.

Par refroidissement, tout se prend en masse jaune. On chasse l'excès d'aniline dans le vide, on lave le produit à l'éther anhydre et on le purifie par cristallisation dans le toluène. On obtient 2,34 g. d'un corps jaune pâle fondant à 238°-239° et identifié par dosage d'azote et hydrolyse comme (N-N'-péhnyl) diphényl-7-7' *p-p'*-bitolyldi-imine-7-7'.

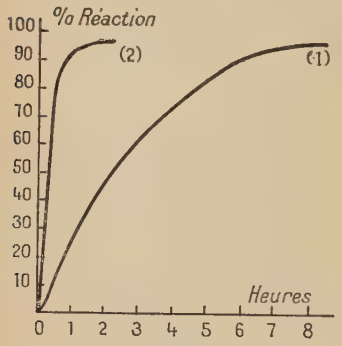


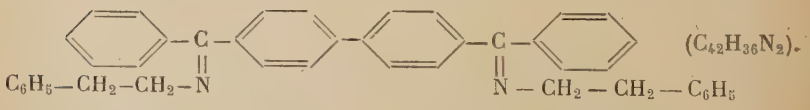
Fig. 3. — Condensation à 100° de la diphényl-7-7' *p-p'*-bitolyldi-imine-7-7' avec :
l'aniline (1),
la β-phényléthylamine (2)

Insoluble dans l'éther, acétone et alcool méthylique, elle se dissout un peu à chaud dans l'alcool éthylique absolu ainsi que dans l'acétate d'éthyle. Elle est facilement soluble à chaud dans le benzène, toluène et dioxane dans lesquels elle recristallise par refroidissement.

Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 5,36. — Calc. : N, 5,47.

Hydrolyse : La dicétone et le chlorhydrate d'aniline, obtenus par hydrolyse en présence d'acide chlorhydrique dilué, représentent les quantités attendues.

(N-N'-β-*phényléthyl*) *diphényl-7-7'* p-p'-*bitolyldi-imine-7-7'* :



$(C_{42}H_{36}N_2)$.

2,16 g. de la dicétimine sont introduits dans le ballon avec 2,9 g. de β-phényléthylamine. La température étant, comme dans le cas précédent, fixée à 100° et le courant d'hydrogène à 70 bulles à la minute, la réaction est extrêmement rapide par rapport à celle avec l'aniline. Au bout de 20 minutes (dont les premiers instants correspondent à la période de chauffage et dissolution de l'imine), la condensation s'est déjà effectuée pour 42,8 o/o et atteint 61,9 o/o au bout de 30 minutes. Elle diminue ensuite pour être à 87 o/o en

45 minutes et est pratiquement terminée avec 97,2 o/o au bout de 2 h. 15. La courbe 2, figure 3, représente la marche de la réaction.

Par refroidissement, le produit légèrement coloré en jaune-vert devient visqueux mais ne se prend pas en masse. On chasse l'excès de l'amine dans le vide. Le produit visqueux ne cristallisant pas, même après un refroidissement prolongé (il ne se forme qu'un peu de cristaux blancs sur les parois), est alors dissous à chaud dans l'alcool éthylique absolu. Après plusieurs jours, le produit cristallise sous forme d'aiguilles légèrement jaunâtres. Chauffé en tube capillaire, il commence à fondre très légèrement à 103° et fond finalement à 107°-110°.

Soupçonnant la présence d'isomères, nous avons cherché à les séparer par cristallisation fractionnée dans l'alcool éthylique absolu et avons obtenu deux corps parfaitement blancs, l'un fondant à 116°-117° et l'autre à 136°-138°, ce dernier se trouvant en très faible proportion.

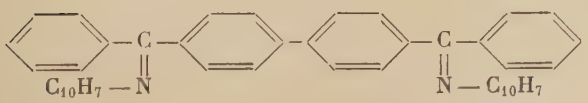
	Substance F. 136°-138°	Substance F. 116°-117°
Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o N. .	4,94	4,85
Calc. o/o N .	4,93	

Hydrolyse : La substance F. 116°-117° nous donne à l'hydrolyse par acide chlorhydrique dilué, une molécule de la dicétone et deux molécules de chlorhydrate de β-phényléthylamine.

Par suite de l'insuffisance de la substance F. 136°-138°, nous n'avons pu effectuer qu'une hydrolyse qualitative qui donne la dicétone.

Les résultats analytiques nous montrent que la (N-N'-β-phényléthyl) diphényl-7-7' *p-p'*-bitolyldi-imine-7-7' existe sous deux formes isomères. Elle est peu soluble dans l'éther, assez soluble à froid dans le dioxane et le benzène et à chaud dans l'alcool éthylique absolu.

(N-N'-α-*naphtyl*) *diphényl-7-7'* p-p'-*bitolyldi-imine-7-7'*.



$(C_{46}H_{32}N_2)$.

Ayant constaté que dans le mélange de la dicétimine et α-naphtylamine, l'imine ne fondait pas en totalité à 100° et que même à 130° lorsqu'elle était fondue, il restait deux couches distinctes à cause de leur non-miscibilité, il nous a fallu élever la température de la réaction à 150°. Par ailleurs, même à cette température, l'imine n'était pas complètement miscible avec l'amine, une très faible partie ne se mélangeant pas. D'autre part, nous jugions qu'il était impru-

dent de pousser la température plus haut, ce qui aurait pu être néfaste pour le produit. Nous avons donc effectué cette condensation à 150°.

2,30 g. de la dicétimine et 3,72 g. d'α-naphtylamine sont introduits et bien mélangés dans le ballon. La température étant à 150°, le débit d'hydrogène est réglé à 100 bulles à la minute. La condensation qui est à 6 o/o en 20 minutes, devient rapide et atteint 51,3 o/o en 1 h. 1/2 (voir courbe 1, fig. 4). Le mélange se colore en jaune de plus en plus. La réaction atteint 91,2 o/o au bout de 5 heures et le produit formé se solidifie. La condensation est arrêtée au bout de 9 heures avec 97,5 o/o de la réaction.

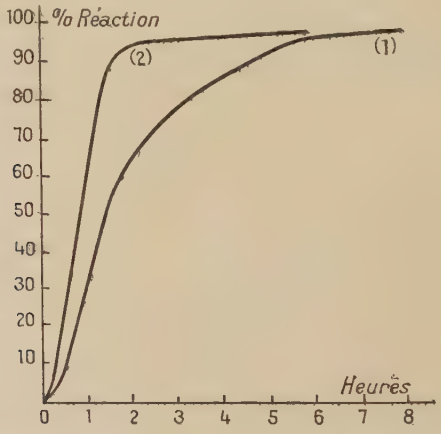


Fig. 4. — Condensation à 150° de la diphényl-7 7′ *p-p′*-bitolyldi-imine 7-7′ avec l'α-naphtylamine (1), la β-naphtylamine (2).

La masse jaune obtenue est pulvérisée, puis lavée plusieurs fois à l'éther anhydre afin d'éliminer l'α-naphtylamine et purifiée par cristallisation dans le benzène.

Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 4,52. — Calc. : N, 4,57.

Hydrolyse : La dicétone et le chlorhydrate d'α-naphtylamine obtenus par hydrolyse en présence d'acide chlorhydrique dilué, correspondent quantitativement à la théorie.

La (N-N′-α-naphtyl) diphényl-7-7′ *p-p′*-bitolyldi-imine-7-7′ est insoluble dans l'éther, alcools méthylique et éthylique, assez soluble dans le benzène et toluène à chaud et un peu plus dans le dioxane, également à chaud. Dans le chloroforme, elle se dissout un peu à froid et parfaitement à chaud. Chauffée en tube de Thiele, elle fond à 261°.

(N-N'-β-*naphtyl*) *diphényl-7-7'* p-p'-*bitolyldi-imine-7-7'* ($C_{46}H_{32}N_2$).

Nous introduisons 2,34 g. de la dicétimine et 3,72 g. de la β-naphtylamine dans le ballon. En ce qui concerne la température et le courant d'hydrogène, il nous faut opérer à une température supérieure à celle de fusion de l'amine (F. 112°) et afin de pouvoir faire une comparaison avec la condensation précédente, nous avons opéré dans les mêmes conditions de température et débit d'hydrogène (150°, 100 bulles à la minute).

Comme l'indique la courbe 2, figure 4, la réaction est plus rapide que dans le cas précédent : 26,6 o/o en 33 minutes, 66,6 o/o en 1 h. 5 et 90,4 o/o en 1 h. 35, après quoi elle devient très lente et atteint 96,2 o/o au bout de 6 heures.

Le produit jaune solidifié avant même la fin de la réaction est pulvérisé et lavé plusieurs fois à l'éther anhydre afin d'enlever l'amine restante. Il fond alors à 274°-275°. Purifié par cristallisation dans le dioxane, il fond à 277°-279°. Il est insoluble dans l'éther, alcools méthylique et éthylique, un peu soluble à chaud dans le benzène, toluène ainsi que dans le dioxane et se dissout davantage dans le chloroforme également à chaud.

Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 4,32. — Calc. : N, 4,57.

Hydrolyse : La dicétone et le chlorhydrate de β-naphtylamine qu'on obtient par hydrolyse en présence d'acide chlorhydrique dilué, correspondent aux quantités théoriques.

Ces diverses condensations de la dicétimine avec les amines primaires démontrent que les deux fonctions imine réagissant en même temps ont la même réactivité envers les amines et que la réactivité des amines aromatiques extra-nucléaires (β-phényléthylamine) envers la dicétimine est très grande par rapport aux amines nucléaires comme dans le cas des monocétimines.

CHAPITRE IV

DIAMINES BIS-SECONDAIRES

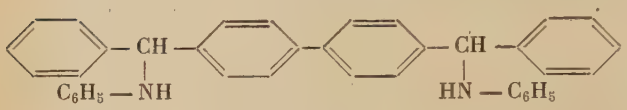
Les dicétimines bis-substituées que nous venons de préparer pourraient fixer deux molécules d'hydrogène pour donner les diamines bis-secondaires correspondantes :

$$\begin{array}{l} R-C-R_{II}-C-R \\ \quad\| \qquad\quad \| \\ R'-N \qquad N-R' \end{array} + 2H_2 \rightarrow \begin{array}{l} R-CH-R_{II}-CH-R \\ \quad| \qquad\quad | \\ R'-NH \qquad HN-R' \end{array}$$

Cette hydrogénation peut être réalisée à pression ordinaire et en phase liquide en présence d'un catalyseur (Mignonac) (32).

Les cétimines substituées dissoutes dans le dioxane sont soumises à hydrogénation en présence de nickel de Raney. Nous avons opéré à 70° (température maintenue constante par chauffage électrique) en gardant, autant qu'il était possible, la même concentration moléculaire que dans le cas d'hydrogénation de la dicétimine. Ceci nous permet de comparer les différentes vitesses d'hydrogénation et en outre, nous pouvons nous rendre compte de la réactivité des deux fonctions en suivant la vitesse d'absorption d'hydrogène.

(N-N'-*phényl*) α-α'-*diphényl* p-p'-*bitolyldiamine-7-7'* :



($C_{38}H_{32}N_2$).

1,536 g. (0,003 mol.) de (N-N'-phényl) diphényl-7-7' *p-p'*-bitolyldiimine-7-7' sont introduits dans la fiole, dissous dans 25 cm^3 de dioxane et 0,4 g. de nickel de Raney y est ajouté. A la température ambiante, l'absorption d'hydrogène qui est très lente, s'arrête au bout de très peu de temps. A 49°, quoique régulière, elle est cependant très lente et ne s'achève qu'au bout de 7 h. 30 ; par contre, à 70° elle est rapide et s'effectue au taux de 37,6 o/o en 35 minutes, 69,8 o/o en 1 h. 10 et 98,2 o/o en 2 h. 20 pour s'arrêter complètement au bout de 2 h. 40. La coloration jaune de la solution disparaît au fur et à mesure que l'hydrogénation progresse. Les mesures effectuées à des intervalles très courts indiquent une absorption très régulière, ce qui prouve que les deux fonctions s'hydrogènent en même temps et qu'il n'y a aucune différence de réactivité entre elles.

Après avoir éliminé le nickel par centrifugation, on distille le dioxane sous un léger vide. Le produit ne cristallisant pas, nous l'avons purifié en préparant le chlorhydrate par action de gaz chlorhydrique sur sa solution éthérée et en régénérant la base par un courant de gaz ammoniac sur le chlorhydrate mis en suspension dans l'éther. En évaporant le solvant dans le vide, il se dépose des cristaux microscopiques blancs, très légers, à tendance rectangulaire et à l'extinction droite.

Cette diamine est soluble à froid dans l'éther, benzène, toluène, acétone, chloroforme et dioxane. Chauffée en tube capillaire, elle devient gélatineuse vers 78°, puis fond à 157°-160°. Elle résiste à l'hydrolyse et son analyse ainsi que celle de son dichlorhydrate,

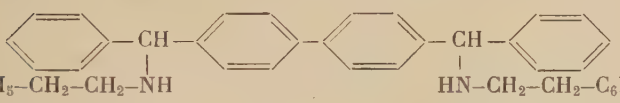
montrent qu'il s'agit bien de la (N-N'-phényl) α-α'-diphényl *p-p'*-bitolyldiamine-7-7'. Il se pourrait que ce produit soit constitué d'un mélange de stéréoisomères.

Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 5,43. — Calc. : N, 5,43.

Dichlorhydrate. — De la solution éthérée de la base, l'acide chlorhydrique aqueux précipite ce sel sous forme d'un produit blanc. Il ne résiste pas bien à la chaleur, brunit vers 185° et fond en se décomposant a 188°. Au bloc Maquenne, il fond avec décomposition à 158°. Il est insoluble dans l'eau et le chloroforme mais un peu soluble dans l'alcool éthylique absolu.

Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 4,72. — Calc. : N, 4,75. — (Gravimétrie) : Tr. o/o : Cl, 11,75. — Calc. : Cl, 12,05.

(N-N'-β-*phényléthyl* α-α'-*diphényl* p-p'-*bitolyldiamine-7-7'* :



$(C_{42}H_{40}N_2)$.

0,97 g. (0,0017 mol.) de (N-N'-β-phényléthyl) diphényl-7-7 *p-p'*-bitolyldi-imine-7-7' (F. 116°-117°) dissous dans 14,2 g. de dioxane, est introduit dans la fiole avec 0,2 g. du catalyseur. L'hydrogénation effectuée à 70° est bien régulière et légèrement plus rapide que la précédente : 43,7 o/o en 35 minutes ; 70,5 o/o en 1 h. 05 et atteint 94 o/o au bout de 2 heures. L'absorption d'hydrogène s'arrête après 2 h. 15, lorsque la quantité théorique est absorbée. La solution a alors une légère fluorescence bleu violacé.

Après avoir éliminé le catalyseur, le solvant est distillé sous un léger vide. Par refroidissement, la base cristallise sous forme d'un produit blanc qu'on essore et recristallise dans le même solvant.

Cette diamine est peu soluble à chaud dans l'éther et les alcools méthylique et éthylique, mais se dissout très bien à chaud dans le benzène, toluène et dioxane. Elle fond à 125°. C'est une base assez forte qui donne des dichlorhydrates par action d'acide chlorhydrique aqueux.

Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 5,03. — Calc. : N, 4,89.

Dichlorhydrate. — Ce sel blanc obtenu par action de l'acide chlorhydrique aqueux sur la base dissoute dans le dioxane, est inso-

luble dans l'eau et dans l'alcool éthylique, même à chaud. Il fond à 271° en se décomposant (bloc Maquenne).

Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 4,28. — Calc : N, 4,34. — (Gravimétrie) : Tr. o/o : Cl, 10,4. — Calc. : Cl, 11.

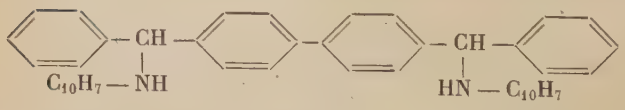
Pour les hydrogénations de la (N-N'-α-naphtyl) diphényl-7-7' *p-p'*-bitolyldi-imine-7-7' et de la (N-N'-β-naphtyl) diphényl-7-7' *p-p'*-bitolyldi-imine-7-7' nous avons dû modifier leur concentration dans la solution à cause de leur peu de solubilité.

Hydrogénation de la (N-N'-α-*naphtyl diphényl-7-7'* p-p'*bitolyldi-imine-7-7'*. — 1,23 g. du produit dissous dans 50 cm³ de dioxane sont soumis à l'hydrogénation comme précédemment à 70° en présence de 0,6 g. de nickel de Raney. Nous constatons que l'absorption d'hydrogène, assez rapide au début, diminue progressivement, augmente de nouveau avant d'avoir atteint la quantité théorique et continue au delà de cette limite. Lorsque nous arrêtons la réaction après avoir fixé un peu plus que la quantité théorique d'hydrogène, nous obtenons un produit coloré en jaune, fondant très mal et qui donne par hydrolyse en présence d'acide chlorhydrique, un peu de chlorhydrate d'α-naphtylamine (chlorhydrate obtenu correspond à 10 o/o du corps non hydrogéné). Ceci montre que les noyaux naphtaléniques s'hydrogènent en même temps que les fonctions imine.

L'hydrogénation effectuée à une température plus basse (45°) est lente et demande environ 6 heures pour absorber la quantité d'hydrogène nécessaire pour les deux fonctions. Mais l'absorption ne s'arrête pas. Le produit séparé ne résiste pas totalement à l'hydrolyse acide, fond mal, démontrant ainsi qu'il s'agit en réalité d'un mélange de produits dont la séparation a été impossible à réaliser, d'autant plus que ces diamines secondaires peuvent exister aussi sous forme d'isomères.

Par suite de l'aptitude des noyaux naphtaléniques à s'hydrogéner en même temps que les fonctions imine et l'hydrogénation ne s'effectuant pas à la température ambiante, nous n'avons pas pu isoler la base (N-N'-α-naphtyl) α-α'-diphényl *p-p'*-bitolyldiamine-7-7'.

(N-N'-β-*naphtyl*) α-α'-*diphényl* p-p'-*bitolyldiamine-7-7'* :



$(C_{46}H_{36}N_2)$.

Nous introduisons dans la fiole 1,23 g. de (N-N'-β-naphtyl) diphényl-7-7' *p-p'*-bitolyldi-imine-7-7' dissous dans 50 cm³ de dioxane et y

ajoutons 0,7 g. de catalyseur. Afin d'éviter l'hydrogénation des noyaux naphtaléniques, nous avons cherché à opérer à basse température en nous fixant à 45°. L'absorption d'hydrogène est lente. Au fur et à mesure que l'hydrogénation progresse, on observe la décoloration de la solution jaune.

Nous arrêtons l'opération au bout de 7 heures lorsque la quantité théorique d'hydrogène est absorbée. A ce stade, il y a encore absorption, mais elle n'est que très lente. Ceci est sans doute dû à une légère hydrogénation des noyaux naphtaléniques. En outre, le produit est encore légèrement coloré en jaune. On élimine le catalyseur par centrifugation et on distille la majeure partie du solvant sous un léger vide. Par refroidissement et après un repos de quelques heures, il se forme des cristaux très légèrement colorés en jaune pâle qu'on essore et lave à l'éther. On obtient à peu près 0,9 g. de produit, qui après deux cristallisations dans le benzène, se présente sous forme de très petites aiguilles prismatiques parfaitement blanches et résistant à l'hydrolyse en présence d'acide chlorhydrique.

Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 4,37. — Calc. : N, 4,54.

La N-N'-β-naphtyl α-α'-diphényl *p-p'*-bitolyldiamine-7-7' insoluble dans l'éther, se dissout assez bien dans le benzène, toluène et dioxane. Chauffée en tube capillaire (appareil de Thiele), elle se colore légèrement en jaune vers 230° et fond à 242°-244° en brunissant. Son caractère basique est tellement peu marqué qu'il est difficile d'obtenir le dichlorhydrate par acide chlorhydrique aqueux.

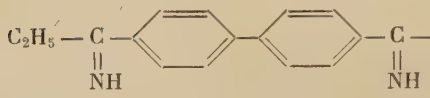
Dichlorhydrate. — Ce sel est obtenu sous forme d'un précipité très fin par passage d'un courant de gaz chlorhydrique sec dans la solution benzénique de la base. On le centrifuge et lave à l'éther. Le sel très légèrement coloré en jaune pâle ne résiste pas bien à l'action de la chaleur. Lorsqu'on le chauffe en tube capillaire au bain d'acide sulfurique, il brunit vers 205° et décompose à 208° en donnant un liquide rougeâtre. Il fond en se décomposant instantanément à 262° au bloc Maquenne.

Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 3,9. — Calc. : N, 4,06 — (Gravimétrie) : Tr. o/o : Cl, 9,7. — Calc. : Cl, 10,3.

DEUXIÈME PARTIE

DICÉTIMINE ARYL-ALIPHATIQUE PAR ACTION D'UN MAGNÉSIEN ALIPHATIQUE SUR UN DINITRILE AROMATIQUE

Diéthyl-7-7' p-p'-bitolyldi-imine-7-7' :



$(C_{18}H_{20}N_2)$.

Le bromure d'éthylmagnésium est obtenu à la manière habituelle à partir de 1,44 g. de magnésium et 7 g. de bromure d'éthyle (nous employons le double de la quantité théorique du bromure d'éthylmagnésium). Au magnésien, on ajoute peu à peu, en agitant, une solution chaude de 3,06 g. de dinitrile dicyan-4-4' biphényle dissous dans 80 g. de benzène anhydre. Il se forme immédiatement un précipité rougeâtre. On laisse poursuivre la réaction à froid durant 2 heures, en agitant fréquemment. On chauffe ensuite au bain-marie à 55°-60° pendant 3 heures. La combinaison azotobromomagnésienne ne se dépose pas, même après un repos de 10 heures et se présente sous forme d'une bouillie épaisse. On décompose ce complexe par un courant de gaz chlorhydrique sec et on centrifuge les chlorhydrates ainsi obtenus. Après les avoir lavés deux fois par le benzène qu'on sépare également par centrifugation, les chlorhydrates sont mis en suspension dans le même solvant et violemment agités dans une atmosphère d'ammoniac sec jusqu'à complète décomposition. On sépare par centrifugation la solution benzénique de l'imine ainsi régénérée.

Lorsqu'on essaye de distiller le benzène pour concentrer la solution en vue de faire cristalliser l'imine, on constate qu'elle se condense avec dégagement d'ammoniac. Cette condensation ne se produit que très peu si on évapore le solvant dans le vide, mais ceci nécessite plusieurs heures. D'autre part, on peut précipiter l'imine de sa solution benzénique par un grand excès d'éther de pétrole dans lequel elle est insoluble. Nous avons essayé ces deux méthodes. Le produit obtenu par l'évaporation du benzène dans le vide est coloré en jaune orangé et fond à 128°-130° en se décomposant (capillaire scellé), tandis que les cristaux provenant de la précipitation par l'éther de pétrole sont beaucoup moins colorés en jaune et ils fondent également avec décomposition à 132°.

Nous avons obtenu en tout 2,4 g. de l'imine, ce qui correspond à 60 o/o du rendement théorique. Il serait possible d'améliorer ce rendement, car nous avons constaté qu'après la décomposition du chlorhydrate par l'ammoniac sec, l'extraction de l'imine n'était pas complète. Malheureusement, en raison du manque de matière de départ, nous n'avons pu refaire ces expériences pour améliorer le rendement ainsi que pour obtenir une imine très pure. En fait, elle est souillée de traces d'impureté provenant du dinitrile qu'on n'arrive pas à éliminer même par passage au sel de l'imine, comme dans le cas de la diphényl-7-7' *p-p'*-bitolyldi-imine-7-7'. La méthode employée dans ce dernier cas (purification par cristallisation dans le benzène, suivie d'une ou deux cristallisations dans le dioxane) n'est pas utilisable à cause de la grande sensibilité de l'imine à l'action de la chaleur.

Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 10,8. — Calc. : N, 10,6.

Hydrolyse (ClH 2N) : On obtient une molécule de dicétone dipropyonyl-4-4' biphényle et deux molécules de chlorure d'ammonium.

La cétone brute obtenue par l'hydrolyse fond à 157°-160°. Après deux cristallisations dans un mélange de benzène et d'un peu d'alcool éthylique, elle fond à 169° au lieu de 163°-165° indiqué par De Milt et Sirtor (29) qui la purifient par cristallisation dans un mélange d'alcool éthylique et pyridine.

La dicétimine très peu soluble dans l'éther se dissout très bien dans les alcools méthylique et éthylique. Elle est moins soluble dans le dioxane que dans le benzène et le toluène dans lesquels elle est un peu soluble à froid, mais se dissout facilement à chaud. Comme toutes les imines, elle donne des sels avec des acides. Nous en avons préparé le dichlorhydrate.

Dichlorhydrate de la diéthyl-7-7' p-p'-*bitolyldi-imine-7-7'*. — On fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans une solution benzénique de l imine. Le sel précipité sous forme de flocons jaune orangé est centrifugé et lavé d'abord par le benzène, puis deux fois par l'éther. Après dessiccation dans le vide, ce sel soumis à l'analyse, a donné les résultats suivants :

Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 8,25. — Calc. : N, 8,3.

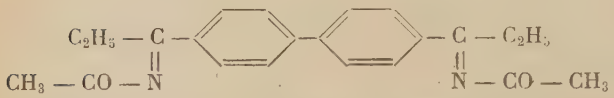
Hydrolyse : Les quantités de la dicétone et de chlorure d'ammonium obtenues correspondent à celles calculées pour le disel.

L'analyse montre que le sel examiné est le dichlorhydrate de la diéthyl-7-7' *p-p'*-bitolyldi-imine-7-7'. Comme le dichlorhydrate de la dicétimine précédente, il n'est que très peu soluble dans le chloroforme ainsi que dans l'eau. Il fond avec décomposition à 277°-280° au bloc Maquenne.

Poursuivant l'étude de la dicétimine, nous avons préparé son dérivé diacétylé. La théorie prévoit pour ce genre de dérivé la formation des stéréoisomères géométriques dus à la double liaison à l'azote et effectivement nous avons constaté leur présence dans le cas qui nous occupe. En même temps nous avons essayé de déterminer les conditions favorisant la formation de l'un ou de l'autre des isomères possibles et, pour ce faire, nous avons effectué cette acétylation par deux méthodes différentes.

L'une de ces méthodes consiste à faire réagir l'anhydride acétique directement sur la dicétimine et la seconde par action du même réactif sur la combinaison azotobromomagnésienne obtenue par condensation du dinitrile avec le bromure d'éthylmagnésium.

Diéthyl-7-7' p-p'-bitolyldiacétyldi-imine-7-7' :



$(C_{22}H_{24}O_2N_2)$.

Préparation par la première méthode. — On fait réagir l'anhydride acétique en grand excès sur la dicétimine qui se dissout complètement, mais au bout d'environ 1 heure, on constate le début de formation d'un dépôt cristallin. On laisse poursuivre la réaction à froid pendant 6 heures et on l'achève par chauffage au bain-marie à 100° durant 3 heures. Après refroidissement, on essore le dérivé acétylé qui s'est déposé sous forme de cristaux blancs et on le lave d'abord à l'anhydride acétique et puis à l'éther. Le produit obtenu fond à 308° au bloc Maquenne comme celui préparé par la deuxième méthode et donne les résultats analytiques correspondant au dérivé diacétylé.

Le filtrat est soumis à la distillation dans le vide pour éliminer l'anhydride acétique et le dérivé acétylé est précipité par l'éther. On l'essore et le lave à l'alcool méthylique et ensuite à l'éther. Le produit fond à 219°-226°. On obtient à peu près la même quantité que l'isomère F. 308°. Le dosage d'azote ainsi que l'hydrolyse qualitative correspondant bien au dérivé diacétylé de la dicétimine, nous pensons que le produit est un mélange des isomères. Ne possédant que très peu de substance, il ne nous a pas été possible d'entreprendre une séparation complète des isomères ainsi que nous l'avons fait dans le cas des dérivés diacétylés de la diphényl-1-6 hexandi-imine-1-6.

Préparation du dérivé diacétylé par la deuxième méthode. — On condense comme précédemment 1,53 g. de dinitrile dicyan-4-4' biphényle avec le bromure d'éthylmagnésium préparé à partir de 0,72 g. de magnésium et 3,6 g. de bromure d'éthyle. On refroidit alors dans la glace la combinaison azotobromomagnésienne et on

introduit petit à petit en agitant 5 g. d'anhydride acétique dissous dans son volume d'éther. On laisse poursuivre la réaction à la température ambiante pendant 1 heure et on chauffe ensuite à douce ébullition durant 3 heures au bain-marie. (Même après 2 heures de repos, le précipité ne se dépose pas suffisamment pour permettre la décantation du liquide contenant l'excès des réactifs). Après avoir refroidi le ballon dans la glace, nous introduisons 35 cm³ d'alcool éthylique absolu qui dissout le complexe mais il se forme en même temps au fond du récipient un dépôt visqueux qui ne se dissout pas, même après un chauffage à l'ébullition durant 45 minutes.

Après refroidissement, le liquide et la masse visqueuse sont décomposés séparément sur de l'eau glacée additionnée d'un peu de chlorure d'ammonium. Le dérivé acétylé qui se sépare sous forme d'un précipité blanc au cours de chacune de ces décompositions, est essoré et lavé à l'alcool éthylique et puis à l'éther.

Nous avons obtenu 0,2 g. (F. 220°-225°) par décomposition du liquide et 1,67 g. (F. 240°-246°) par celle de la masse visqueuse.

La solution benzénique est décantée de la solution aqueuse et desséchée sur le sulfate de sodium. On distille le benzène et élimine dans le vide l'anhydride acétique ainsi que le peu d'alcool tertiaire qui aurait pu se former par action de l'excès de bromure d'éthylmagnésium sur l'anhydride acétique. En reprenant le résidu par l'éther, il précipite un peu de produit légèrement jaunâtre qu'on essore et lave à l'alcool méthylique. On obtient 0,16 g. d'une substance fondant à 215°-224°.

Ces différentes fractions sont constituées par un mélange des isomères. En vue d'isoler l'isomère fondant à 308° obtenu dans l'expérience précédente, nous avons fait bouillir pendant quelques instants la substance fondant à 240°-246° avec de l'alcool méthylique, puis l'avons filtrée. Le produit restant fond à 308° au bloc Maquenne. Le filtrat laisse déposer un peu de produit fondant également à 308°. En tout nous obtenons 1,3 g. de cet isomère. C'est donc l'isomère fondant le plus haut qui se forme en majeure partie.

Il est soluble à chaud dans l'anhydride acétique et un peu à chaud dans les alcools méthylique et éthylique, le dioxane et l'acétate d'éthyle. Il est insoluble dans les hydrocarbures tels que benzène et toluène. Cristallisé dans un grand excès d'alcool méthylique, on obtient de très fines aiguilles prismatiques fondant à 308° (bloc Maquenne).

Les deux fractions fondant respectivement à 308° et à 220°-225° sont soumises à l'analyse :

	Substance F. 308°		Substance F. 220°-225°
Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o N . .	8,12		8,23
Calc. pour le dérivé diacétylé : N.		8,04	

Hydrolyse : La substance F. 308° hydrolysée en présence d'acide chlorhydrique dilué nous fournit la dicétone et le chlorure d'ammonium en quantités correspondant au dérivé diacétylé.

Il résulte de ces expériences que l'action directe de l'anhydride acétique sur la dicétimine favorise considérablement la formation de l'isomère fondant le plus bas tandis que si on fait réagir l'anhydride sur le complexe azotobromomagnésien, c'est l'isomère fondant le plus haut qui se forme en grand excès.

TROISIÈME PARTIE

DICÉTIMINE ARYL-ALIPHATIQUE PAR ACTION D'UN MAGNÉSIEN AROMATIQUE SUR UN DINITRILE ALIPHATIQUE

CHAPITRE PREMIER

L'hexandinitrile-1-6 (adiponitrile) que nous avons employé au cours de ce travail est obtenu à partir de l'acide adipique en passant par son diester méthylique, lequel par action d'ammoniac aqueux conduit à l'hexandiamide-1-6. La déshydratation de celle-ci par l'anhydride phosphorique en grand excès, effectuée sous pression réduite (2 mm.) fournit le nitrile avec un rendement de 55 o/o. E_{20} : 169°.

Les raies en fréquence Raman et leur intensité :

145	2	965	1	1814	0
173	2	1005 ?	2	2056	0
220	3 fl	1047	3 fl	2200	0
282	1	1078	3 fl	2252	7
319	1	1112 ?	1	2500	3
367 }	5 b	1175 ± 10 ?	1 b	2793	7
388 }		1254	1 fl	2831	1
486	0	1288	1	2879	4
542	0	1310	2	2941	5 fl
804	4	1355	6	2970	3
899	2	1430	5	3054	4
930	1	1453	4		

fl = floue ; b = bande ; ? = douteuse.

Nous avons mesuré l'absorption du nitrile dans l'ultra-violet. Ces mesures ont été effectuées sur le produit pur ainsi qu'en solution dans l'alcool éthylique absolu et nous avons constaté qu'en analogie avec les mononitriles aliphatiques saturés (Grunfeld) (48) l'hexandinitrile-1-6 présente une absorption continue, jusqu'à environ 2 900 Å.

Nous avons en outre estimé intéressant d'obtenir le spectre Raman du dinitrile qui, à notre connaissance, n'a pas encore été publié.

Action du bromure de phénylmagnésium sur le hexandinitrile-1-6 (adiponitrile). — Le complexe azotobromomagnésien obtenu par condensation d'adiponitrile avec le bromure de phénylmagnésium a été traité de deux manières différentes au cours de nos expériences. Tout d'abord, nous avons opéré par la première méthode qui consiste à décomposer le complexe à — 15° sur un mélange de chlorure d'ammonium et glace pilée ; précipiter par un acide le sel de l'imine de sa solution éthérée préalablement desséchée sur le sulfate de sodium et régénérer l'imine par action d'ammoniac sec sur le sel mis en suspension dans l'éther anhydre. Nous avons constaté que l'imine se condense rapidement avec dégagement d'ammoniac et qu'elle est très sensible à l'humidité. Le rendement en imine obtenue par cette méthode est de l'ordre de 25 o/o.

Nous avons alors employé la méthode préconisée par Moureu et Mignonac pour les imines aryl-aliphatiques, qui consiste à transformer directement le complexe azotohalogénomagnésien en sel d'imine par un acide et de décomposer celui-ci par ammoniac sec pour en libérer l'imine. Au cours de notre travail, nous avons constaté qu'il était avantageux d'utiliser l'acide sulfurique très pur au lieu d'acide chlorhydrique gazeux. Le rendement en imine par cette méthode varie entre 30 et 40 o/o.

Préparation de la diphényl-1-6 hexandi-imine-1-6 :

$$C_6H_5-C(=NH)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-C(=NH)-C_6H_5 \qquad (C_{18}H_{20}N_2).$$

On prépare le bromure de phénylmagnésium (1) à partir de 3,21 g. de magnésium et 21 g. de bromobenzène au sein d'environ 80 cm³ d'éther anhydre. Ensuite, dans l'espace d'environ 40 minutes, on introduit goutte à goutte et en agitant 6 g. d'adiponitrile émulsionné dans 20 cm³ d'éther anhydre. Il se forme immédiatement un précipité

(1) Ceci représente 20 o/o en excès de la quantité théorique. On a intérêt à l'utiliser en petit excès pour que la condensation avec le nitrile soit aussi complète que possible.

blanc grisâtre qui, petit à petit, se colore en jaune serin et s'agglomère en partie. On agite mécaniquement durant 2 heures, on chauffe ensuite à reflux à douce ébullition pendant 4 heures et on laisse reposer toute la nuit.

Le lendemain on décante la solution éthérée surnageante (1) qui peut contenir le bromure de phénylmagnésium ainsi que le nitrile qui n'aurait pas réagi, on lave par décantation la combinaison azoto-bromomagnésienne à l'éther anhydre. On y ajoute environ 120 cm³ d'éther, on refroidit le ballon dans la glace et on introduit goutte à goutte, en agitant, la quantité calculée d'acide sulfurique pur mélangé à un peu d'éther anhydre. Le précipité formé est séparé par centrifugation et lavé deux fois à l'éther.

Les sulfates, mis en suspension dans le même solvant, sont violemment agités dans une atmosphère d'ammoniac sec jusqu'à complète décomposition. L'imine, ainsi libérée, passe en solution dans l'éther qui se colore en jaune. Après l'avoir séparée par centrifugation, on évapore l'éther dans le vide, à l'abri de toute trace d'humidité. Au fur et à mesure que la solution se concentre, on constate que les cristaux, presque incolores, qui se forment sur les parois du récipient se colorent en jaune orangé, ce qui est dû à la condensation de l'imine.

On obtient 5,3 g. (ceci correspond à 35 o/o de rendement en imine) d'une masse très visqueuse, colorée d'abord en jaune légèrement orangé qui dégage abondamment de l'ammoniac et dont la coloration s'intensifie de plus en plus.

Anal. (Kjeldahl) : Les échantillons I et II des deux préparations différentes ont donné les résultats suivants :

Tr. o/o : N, (I) 10,29. (II) 9,85. — Calc. pour $C_{18}H_{20}N_2$: N, 10,6.

Hydrolyse : (25 cm³ ClH. 2N. 3 heures. 100°).

	Substance 1,165 g.
Diphényl-1-6 hexandione-1-6 . . .	Tr. 1,083 g. — Calc. 1,169 g.
Chlorure d'ammonium	Tr. 0,458 g. — Calc. 0,470 g.

En vue d'obtenir le produit plus pur, nous avons essayé de le distiller sous pression réduite, à l'abri de toute trace d'humidité (rentrée d'air munie d'un tube à soude caustique en pastilles pour retenir CO_2 et H_2O).

L'imine provenant de la condensation de 3 g. du nitrile est soumise à distillation dans le vide. On recueille 1,3 g. d'un liquide jaune très visqueux, distillant à 160°-162° sous 3 mm. qui ne cristallise pas, ne dégage pas d'ammoniac comme l'imine, mais s'hydrolyse au contact

(1) La solution éthérée nous fournit un peu de la dicétone correspondante ainsi que du diphényl et une masse résineuse brune provenant de la polymérisation du dinitrile.

de l'humidité. L'analyse montre que ce n'est pas la cétimine cherchée, mais son produit de condensation, la cétisocétimine. Le résidu dans le ballon qui ne distille pas, même à la température de 250° du bain d'huile, est goudronneux et contient de l'azote. Il ne nous a pas été possible d'en effectuer une analyse complète.

Anal. (Kjeldahl) : Substance E_3 : 160°-162°.
Tr. o/o : N, 5,38. — Calc. pour $(C_{18}H_{17}N)_n$, N, 5,66.

Hydrolyse : (25 cm³ ClH. 2N. 3 heures. 100°).

	Substance 0,832 g.
Diphényl-1-6 hexandione-1-6 . . .	Tr. 0,837 g. — Calc. 0,896 g.
Chlorure d'ammonium	Tr. 0,168 g. — Calc. 0,180 g.

Cette dicétimine, malgré son poids moléculaire élevé (P. M. 264) résiste mal à l'action de la chaleur et se condense rapidement en cétisocétimine.

D'autre part, l'imine gardée à 0° dans un tube scellé se prend en masse cristalline au bout de 3-4 jours, mais il ne nous a pas été possible d'en séparer la cétimine pure afin de déterminer son point de fusion.

Disulfate de diphényl-1-6 hexandi-imine-1-6. — A une solution d'imine refroidie dans la glace, on ajoute goutte à goutte et en agitant, la quantité théorique d'acide sulfurique pur dissous dans un peu d'éther anhydre. Le sulfate de la cétimine qui précipite immédiatement sous forme de flocons colorés en jaune crème est centrifugé et lavé deux fois à l'éther anhydre et les traces d'éther chassées dans le vide. Soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivants :

Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 5,69. — Calc. pour le disulfate acide : N, 6,08. — Calc. pour le sulfate neutre : N, 7,73.

Hydrolyse : (10 cm³ H_2O. 1 heure. 100°).

	Substance 0,571 g.		
	Dicétone	Sulfate acide d'ammonium	Sulfate neutre d'ammonium
	—	—	—
Trouvé	0,309 g.	0,2885 g.	
Calc. pour le disulfate acide.	0,330 g.	0,2885 g.	
Calc. pour le sulfate neutre .	0,4195 g.		0,2082 g.

Le sel examiné, bien que pas très pur, est suivant l'analyse, le disulfate acide de la diphényl-1-6 hexandi-imine-1-6. Peu soluble dans l'eau à froid, il se dissout un peu à chaud dans l'alcool éthylique rigoureusement absolu d'où il peut cristalliser. Il s'hydrolyse très facilement, même à froid, au contact de l'eau. Chauffé en tube capil-

laire scellé au bain d'acide sulfurique, il commence à jaunir à 166° et fond à 168°-169°.

En vue de compléter notre étude de la dicétimine, nous avons préparé son dérivé diacétylé. La dicétimine n'étant pas très stable en raison de sa très grande tendance à la condensation, nous avons employé la méthode qui consiste à faire réagir l'anhydride acétique sur le complexe azotobromomagnésien. Nous avons entrepris la séparation des stéréoisomères prévus par la théorie et avons réussi à en isoler deux à l'état de très grande pureté.

Diphényl-1-6 hexandiacétyldi-imine-1-6 :

$$C_6H_5-C(=N-CO-CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-C(=N-CO-CH_3)-C_6H_5 \quad (C_{22}H_{24}O_2N_2).$$

On prépare la combinaison azotobromomagnésienne en condensant comme précédemment 9 g. de dinitrile avec le bromure de phénylmagnésium préparé à partir de 4,8 g. de magnésium et 30,5 g. de bromobenzène. Après un repos de quelques heures, on décante la couche éthérée et on lave le complexe à l'éther. On ajoute de l'éther et refroidit le récipient dans la glace. On introduit alors, peu à peu et en agitant, 30 g. d'anhydride acétique dissous dans son volume d'éther. La masse réactionnelle est agitée mécaniquement à la température ambiante pendant 2 heures et puis chauffée à douce ébullition au bain-marie pendant 4 heures. Après refroidissement et lorsque tout le précipité est bien déposé, on décante la couche éthérée et on lave le solide à l'éther. En refroidissant le récipient dans la glace, on introduit 45 g. d'alcool éthylique absolu qui dissout le précipité et la solution devient rouge. On chauffe alors au bain-marie pendant une demi-heure environ.

La solution alcoolique est décomposée, après refroidissement, par l'eau glacée à laquelle on a ajouté un peu de chlorure d'ammonium pour dissoudre la magnésie éventuellement formée. Le dérivé acétylé précipité sous forme d'un produit blanc est essoré, lavé à l'alcool, puis à l'éther et desséché dans le vide.

Pour éliminer les résines dont la substance est souillée, on la chauffe à reflux pendant quelques instants, avec de l'éther contenant un peu d'alcool et on filtre. Du filtrat, on récupère une substance fondant à 150°-160° qui, par cristallisation dans l'alcool méthylique, donne un peu de produit F. 184°-185°.

La substance insoluble dans le mélange éther-alcool est composée des stéréoisomères du dérivé diacétylé de la dicétimine. Elle représente environ 22 o/o de la quantité théorique.

La séparation complète des isomères est très longue et occasionne, en outre, des pertes considérables du produit. A cet effet, nous utili-

sons la différence de solubilité des isomères et la cristallisation fractionnée.

La substance F. 185° est bien soluble à chaud dans l'alcool méthylique, tandis que son isomère ne s'y dissout que relativement très peu. Ceci permet d'éliminer la totalité du premier par dissolution dans ce solvant. Le produit restant fond alors vers 250°, on le dissout dans le phénol et précipite par l'éther. On l'obtient sous forme de cristaux qu'on lave plusieurs fois à l'éther en vue d'enlever toute trace de phénol. Il fond à 254°. Le produit obtenu de la solution alcoolique, par cristallisation fractionnée, est recristallisé dans le même solvant. On arrive ainsi à séparer deux isomères purs fondant respectivement à 185° et à 254°, ce dernier s'obtenant en léger excès. Cette isomérie est due à l'azote.

	Substance F. 185°	Substance F. 254°
Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N. . . .	8,02	8
Calc. pour le dérivé diacétylé : N . .	8,04	

Hydrolyse : Chacune de ces deux substances hydrolysées en présence d'acide chlorhydrique dilué, nous donne la dicétone et le chlorure d'ammonium en quantités prévues pour la diphényl-1-6 hexandiacétyldiimine-1-6.

La substance F. 185° cristallise dans l'alcool méthylique sous forme d'aiguilles qui, vues au microscope polarisant, présentent l'extinction tantôt droite, tantôt oblique par rapport à l'allongement, ce qui fait penser qu'il s'agit d'un corps monoclinique, tandis que son isomère (F. 254°) cristallise dans le même solvant sous forme de prismes tricliniques, hyalins, de 3 à 4 mm. de longueur, présentant une extinction oblique au microscope polarisant.

Une preuve supplémentaire est fournie par les résultats de l'hydrogénation catalytique de chacun de ces isomères, lesquels, ainsi que nous allons le voir, nous donnent des produits identiques.

CHAPITRE II

PRÉPARATION DE DIPHÉNYL-1-6 HEXANDIACÉTYLDIAMINE-1-6 PAR HYDROGÉNATION DES DÉRIVÉS DIACÉTYLÉS DE LA DIPHÉNYL-1-6 HEXANDI-IMINE-1-6

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH-C_6H_5 \\ \quad\quad | \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ CH_3-CO-NH \quad\quad\quad\quad\quad HN-CO-CH_3 \end{array} \qquad (C_{22}H_{28}O_2N_2).$$

a) *Hydrogénation de l'isomère F. 185°.* — Cette hydrogénation a été effectuée d'abord au sein d'alcool méthylique où nous avons constaté que peu après le début et au fur et à mesure que la réaction

progresse, il précipite un produit blanc qui ne se dissout pas, même en élevant la température à 38°. Cependant, l'absorption d'hydrogène continue, mais l'élimination du catalyseur à la fin de la réaction est considérablement gênée à cause du peu de solubilité du produit.

Nous avons alors hydrogéné au sein d'un mélange de phénol et alcool méthylique.

1 g. de substance dissous dans le mélange de 15 g. de phénol et 5 cm^3 d'alcool méthylique est soumis à l'hydrogénation à température ambiante en présence de nickel de Raney. Elle est rapide au début puis diminue progressivement (33,6 o/o en 30 minutes ; 66,9 o/o en 1 h. 30) et s'achève en 4 heures environ.

Après avoir éliminé le catalyseur par filtration, on ajoute de l'éther qui précipite le produit sous forme de cristaux au bout de quelques heures. On l'essore et lave, d'abord à l'alcool méthylique, puis à l'éther. On obtient environ 0,6 g. d'une substance cristallisée sous forme de fines aiguilles microscopiques. F. 257°.

Le filtrat, après en avoir distillé l'éther, l'alcool méthylique ainsi que la majeure partie du phénol dans le vide, nous donne par addition d'éther 0,33 g. d'un précipité blanc qui, recristallisé dans l'alcool méthylique, se présente sous forme de très petits prismes. F. 216°-218°.

Ces deux substances résistent à l'hydrolyse en présence d'acide chlorhydrique dilué et leur dosage d'azote correspond au dérivé diacétylé de la diphényl-1-6 hexandiamine-1-6.

b) *Hydrogénation de l'isomère F. 254°.* — L'hydrogénation de cet isomère devrait nous donner également tous les deux ou du moins l'un des corps que nous venons d'obtenir à partir de l'isomère F. 185°. Pour vérifier ce fait, nous avons soumis à hydrogénation à température ambiante 1 g. de substance dissous dans le mélange de 25 g. de phénol et 12 cm^3 d'alcool méthylique en présence de nickel de Raney. L'absorption d'hydrogène qui est rapide au début diminue progressivement et s'achève en 3 h. 1/2 environ.

Après élimination du catalyseur, on sépare les produits comme, dans le cas précédent et on obtient 0,53 g. d'une substance cristallisée sous forme de fines aiguilles microscopiques. F. 257°-258° ainsi que 0,36 g. de très petits prismes F. 217°-218°.

Ces deux corps sont identiques à ceux isolés précédemment car ils résistent à l'hydrolyse acide et leur teneur en azote correspond bien au dérivé diacétylé de la diphényl-1-6 hexandiamine-1-6.

	Substance F. 257°-258°	Substance F. 217°-218
Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N	8,2	8

Calc. pour la diphényl-1-6 hexandiacétyldiamine-1-6 : N, 7,95.

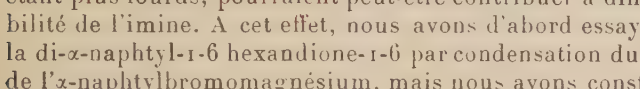
Ces hydrogénations nous prouvent que la diphényl-1-6 hexandiacétyldi-imine-1-6 se présente sous forme d'isomères et que, comme l'α-α'-diphényl *p*-*p'*-bitolyldiacétyldiamine-7-7', la diphényl-1-6 hexandiacétyldiamine-1-6 se présente sous forme de stéréoisomères.

CHAPITRE III

ACTION DE L'α-NAPHTYLBROMOMAGNÉSIUM SUR LE HEXANDINITRILE-1-6

Nous avons pensé que si dans la diphényl-1-6 hexandi-imine-1-6 on remplaçait les groupements phényl par ceux de naphtyl, ceux-ci étant plus lourds, pourraient peut-être contribuer à diminuer l'instabilité de l'imine. A cet effet, nous avons d'abord essayé de préparer la di-α-naphtyl-1-6 hexandione-1-6 par condensation du dinitrile avec de l'α-naphtylbromomagnésium, mais nous avons constaté la formation, en quantité considérable, d'une masse résineuse qui empêche de séparer la dicétone ne se formant probablement qu'en très petite quantité. Nous avons alors tenté de préparer le dérivé diacétylé de la dicétimine qui, étant donné le peu de solubilité des dérivés diacétylés en général pourrait sans doute être isolé plus facilement.

Préparation de la di-α-naphtyl-1-6 hexandiacetyldi-imine-1-6.



$(C_{30}H_{28}O_2N_2)$.

Nous préparons le bromure d'α-naphtylmagnésium à partir de 2,88 g. de magnésium et 25 g. d α-bromonaphtalène au sein d'environ 70 cm³ d'éther. Le magnésien se précipite en partie et afin qu'il n'empêche pas l'attaque du magnésium de se poursuivre, il est nécessaire d'agiter constamment.

Lorsque le magnésien est prêt, on introduit à chaud, en agitant et goutte à goutte, 5,4 g. de dinitrile adipique émulsionné dans environ 15 cm³ d'éther. On maintient le mélange à douce ébullition pendant 5 heures. Après refroidissement, on décante la couche éthérée (¹) et lave à l'éther le solide ainsi que l'huile visqueuse rouge restante. On ajoute de l'éther, refroidit le ballon dans la glace et on introduit lentement 20 g. d'anhydride acétique dissous dans son volume

(¹) La décantation et le lavage s'effectuant mal, on n'arrive pas à enlever complètement la couche éthérée.

d'éther. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux au bain-marie durant 5 heures. Après refroidissement, la couche éthérée est décantée (1), le résidu lavé à l'éther et additionné de 20 g. d'alcool éthylique absolu pour dissoudre le complexe. On chauffe pendant quelques instants et après refroidissement, la solution alcoolique rouge est décomposée par l'eau glacée, contenant un peu de chlorure d'ammonium. On décante la couche éthérée surnageante qu'on dessèche sur le sulfate de sodium. On distille l'éther, on chasse dans le vide l'anhydride restant et on ajoute de l'éther en vue de séparer le produit de la masse résineuse. Au bout d'un certain temps, il se dépose un produit blanc qu'on essore, qu'on remet dans l'alcool méthylique chaud et qu'on filtre à nouveau.

On obtient ainsi environ 1,5 g. du produit pur qui, cristallisé dans un mélange de phénol et éther, fond à 260°-262°. Il se forme probablement des isomères mais nous n'avons pas réussi à séparer davantage de produits de la masse résineuse.

Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 6,12. — Calc. pour le dérivé diacétylé : N, 6,25.

Le résultat analytique correspond bien au dérivé diacétylé du di-α-naphtyl-1-6 hexandi-imine-1-6.

Vu la formation énorme des résines et le peu de rendement en dérivé diacétylé (environ 7 o/o), nous n'avons pas entrepris de préparer et d'isoler la dicétimine.

CONCLUSIONS

Au cours de ce travail dont le but était de préparer les dicétimines et leurs dérivés, étudier leurs propriétés tant au point de vue stabilité que réactivité et de les comparer avec les monocétimines et leurs dérivés, nous avons montré, en isolant pour la première fois, les trois dicétimines, qu'il est possible d'obtenir des corps ayant deux fonctions cétimine et que la méthode de préparation des cétimines de Moureu et Mignonac est également applicable pour l'obtention des dicétimines aromatiques et mixtes.

Les dicétimines aromatiques, comme les monocétimines aromatiques sont stables et leur stabilité est supérieure à cause de leur poids moléculaire élevé.

Les dicétimines mixtes sont faciles à obtenir à l'état de pureté avec un bon rendement, par action d'un organomagnésien aliphatique sur un dinitrile aromatique. Leur poids moléculaire élevé contribue considérablement à accroître leur stabilité car la condensation avec dégagement d'ammoniac pour former les cétisocétimines est relative-

(1) Voir la note 1 de la page 565.

ment très lente si l'on tient compte du fait que l'existence des deux fonctions augmente de beaucoup les chances de la condensation.

Par contre, les dicétimines mixtes s'obtiennent plus difficilement et avec un rendement inférieur lorsqu'on part du dinitrile de la série aliphatique. Ceci est dû au fait que ces dinitriles réagissent, comme d'ailleurs les mono-nitriles aliphatiques, sous la forme cétène-imine et ainsi il se produit d'autres réactions. Ce fait contribue beaucoup à diminuer le rendement en cétimine.

Toutes les dicétimines réagissent de la même manière que les mono-cétimines et donnent des di-sels par action des acides minéraux et organiques. Il faut remarquer ici, qu'avec les diacides, ces cétimines, malgré leurs deux fonctions, ne donnent que des sels acides.

Elles donnent des dérivés diacétylés qui, comme nous l'avons démontré, peuvent exister sous forme de stéréo-isomères. La méthode de préparation peut avoir une influence sur la formation de l'un ou de l'autre de ces isomères. Nous avons montré que l'action directe de l'anhydride acétique sur la dicétimine favorise la formation de l'isomère fondant le plus bas, tandis que l'action du même réactif sur la combinaison azotobromomagnésienne favorise la formation de celui fondant le plus haut.

En hydrogénant, en présence de nickel de Raney, la diphényl-7-7′ *p-p′*-bitolyldi-imine-7-7′ ainsi que la diphényl-7-7′ *p-p′*bitolyldiacétyl di-imine-7-7′ et la diphényl-1-6 hexandiacétyldi-imine-1-6, nous avons montré que comme les cétimines simples et leurs dérivés acétylés, les dicétimines et leurs dérivés diacétylés, en fixant deux molécules d'hydrogène, nous conduisent facilement aux diamines primaires et à leurs dérivés diacétylés correspondants. Dans le cas de ces derniers, nous avons constaté la formation de stéréo-isomères.

Nous avons en outre étudié l'action des amines primaires sur la dicétimine : diphényl-7-7′ *p-p′*-bitolyldi-imine-7-7′ et avons constaté qu'elle se condense avec les amines de la même manière que les monocétimines avec dégagement d'ammoniac et nous donne les dicétimines disubstituées. La réactivité des amines extra-nucléaires (ex. β-phényléthylamine) est beaucoup plus grande que celle des amines nucléaires. Nous avons ainsi préparé quatre dicétimines di-substituées. Ici aussi, nous avons constaté la formation des isomères dans le cas de la (N-N′-β-phényléthyl) diphényl-7-7′ *p-p′*-bitolyldi-imine-7-7′.

Les dicétimines disubstituées donnent des diamines bis-secondaires en fixant deux molécules d'hydrogène en présence de nickel de Raney. Ces diamines donnent les disels, particulièrement les chlorhydrates que nous avons préparés. Nous n'avons pu obtenir que trois diamines bis-secondaires à l'état de pureté. La (N-N′-α-naphtyl) α-α′-diphényl *p-p′*-bitolyldiamine-7-7′ n'a pu être obtenue étant donné qu'à la température d'hydrogénation, les noyaux naphtaléniques

s'hydrogènent partiellement en même temps que les fonctions imine.

En suivant la condensation de la dicétimine : diphényl-7-7' *p-p'*-bitolyldi-imine-7-7' avec les diverses amines ainsi que l'hydrogénation de la dicétimine et de ses dérivés, nous constatons que les deux fonctions imine, réagissant en même temps, ont la même réactivité.

Ces résultats nous prouvent qu'il est possible de préparer les dicétimines et que la méthode de Moureu et Mignonac est parfaitement applicable à leur obtention.

BIBLIOGRAPHIE

1. Tiemann. — *Ber.*, 1895, **28**, 1080.
   Mahla. — *Ber.*, 1896, **29**, 2807.
   Mering. — *Ber.*, 1896, **29**, 2808.
2. Hantzsch et Kraft. — *Ber.*, 1891, **24**, 3516.
3. Blaise. — *C. R.*, 1901, **132**, 38 et **133**, 1217.
4. Plancher et Giumelli. — *Atti. Reale Accad. dèc. Lincée.*, 1909, **18**, 394-396.
5. Kliegl. — *Ber.*, 1910, **43**, 2494.
6. Ch. Moureu et G. Mignonac. — *C. R.*, 1913, **156**, 1801 ; 1914, **158**, 1395 ; 1914, **159**, 149.
7. Bellet. — *Thèse Nancy*, 1913.
8. Tchitchibabine et Koriaguine. — *Journ. Soc. Phys. Chim. Russe*, 1913, **45**, 1823.
9. Bary. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1922, **31**, 397.
10. Bruylants. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1923, **32**, 307.
11. Jaspers. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1925, **34**, 182.
12. Ramart-Lucas et Salmon-Legagneur. — *Bull. Soc. Chim.*, 1928, **43**, 321.
13. Bruylants et Gevaert. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1923, **32**, 317.
14. Jirou. — *Thèse Strasbourg*, 1930.
15. Willstätter et Pfannenstiel. — *Ber.*, 1904, **37**, 4605.
16. Cordone — *Helv. Chim. Acta*, 1924, **7**, 956.
17. Grignard et Tissier. — *C. R.*, 1901, **132**, 831.
18. Braun et Sobecki. — *Ber.*, 1911, **44**, 1918.
19. Hepwort. — *Journ. Chem. Soc. London*, 1921, **119**, 1244.
20. Houben. — *Ber.*, 1905, **38**, 3796.
21. Votocek et Köhler. — *Ber.*, 1914, **47**, 1219.
22. Bodroux. — *Bull. Soc. Chim.*, 1904, **31**, 33.
23. Bruhat et Thomas. — *C. R.*, 1926, **183**, 297.
24. Blaise. — *C. R.*, 1901, **132**, 40.
25. Grignard, Bellet et Courtot. — *Ann. Chim.*, 1919, **12**, 364.
26. Bruylants. — *Bull. Acad. Sci. Belg.*, 1923, **9**, 37.
27. Bruylants et Dewael. — *Bull. Acad. Sci. Belg.*, 1926, **12**, 464.
28. Compère. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1935, **44**, 523.
29. De Milt et Sartor. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1954-1955.

30. Virion. — *Thèse Strasbourg*, 1931.
31. Cantarel. — *Thèse Toulouse*, 1942.
32. G. Mignonac. — *Bull. Soc. Chim.*, 1922, **31**, 235.
33. Mettelock. — *Thèse Strasbourg*, 1928.
34. Engler et Heine. — *Ber.*, 1873, **6**, 642.
35. Graebe. — *Ber.*, 1899, **32**, 1678.
36. Weinreich. — *Thèse Toulouse*, 1937.
37. Pauly. — *Ann.*, 1877, **187**, 199.
38. Hantzsch et Kraft. — *Ber.*, 1891, **24**, 3519.
Hantzsch et Von Hornbostel. — *Ber.*, 1897, **30**, 3007.
39. Sommlet. — *C. R.*, 1927, **184**, 1338.
40. Claisen. — *Ber.*, 1896, **29**, 2931.
41. Hoch. — *C. R.*, 1934, **199**, 1428.
42. Montagne et Rousseau. — *C. R.*, 1933, **196**, 1165.
43. Moureu et Mignonac. — *Ann. Chim.*, 1920, **14**, 348.
44. Reddelien. — *Ber.*, 1921, **54**, 3123.
45. Mignonac et Coudic de Kékéran. — *Bull. Soc. Chim.*, 1924, **35**, 671.
46. Pechmann. — *Ber.*, 1888, **21**, 1415.
47. Siegfeld. — *Ber.*, 1892, **25**, 2601.
48. Grunfeld. — *Ann. Chim.*, 1933, **20**, 317.

(Laboratoire de M. le Prof. Mignonac.
Institut de Chimie de Toulouse).

ÉTUDE DES RELATIONS ENTRE LA FLUORESCENCE ET LA NATURE DES SUBSTITUANTS SUR LA MOLÉCULE DE L'ACRIDONE

I. — PRÉPARATION DES DÉRIVÉS ACRIDONIQUES

Par L. VILLEMEY

INTRODUCTION

Bien que connue depuis longtemps, la fluorescence n'a donné lieu à des études précises que depuis un petit nombre d'années seulement. On se bornait le plus souvent, avant l'emploi de méthodes spectrographiques modernes, à des descriptions plus ou moins arbitraires, toujours imprécises, de la couleur de fluorescence, sans résultat numérique. Les auteurs qui avaient étudié l'influence du substituant se contentaient d'affirmer par exemple que la couleur de la fluorescence passait du bleu pâle ou du bleu ciel au bleu verdâtre par introduction de tel ou tel groupement dans une molécule. Ils se rendaient d'ailleurs compte de l'imprécision à laquelle ils étaient contraints, et Kauffmann reconnaît lui-même que son étude de la fluorescence de dérivés de l'acridine n'a pu être poussée davantage « en raison du manque de matériel sûr et suffisant » (1).

Nous verrons qu'une substance peut avoir par exemple une fluorescence qui paraîtra verte et qui sera représentée par une courbe énergétique dont le maximum se trouve dans le violet : l'appréciation visuelle est de toutes façons très grossière.

Nous aurons aussi l'occasion de montrer que la spectrographie, sans une étude complète de la répartition de la sensibilité des plaques photographiques utilisées est elle-même insuffisante pour rendre compte exactement des faits.

Ann. de Chim., 12e série, t. 5 (Juillet-Août 1950).

Il n'est pas étonnant dès lors, que l'on trouve dans la littérature, des conclusions qui se contredisent parfois concernant l'effet de la substitution sur la fluorescence d'une molécule donnée. Si l'on trouve par exemple, des résultats assez concordants quant à l'influence de la fixation d'un groupement méthyle qui a un effet bathoflore (2, 3) ou d'un groupement nitro qui tue la fluorescence (3, 4, 1), par contre, on trouve aussi des conclusions contradictoires relatives entre autres aux groupes amino et hydroxyle (3, 4, 7, 11), aux groupes carboxyle (3), et sulfo (1), à la salification et à l'acétylation des amines (5, 6, 7, 8) ou des phénols (3).

Selon certains auteurs (4, 9, 10), un atome d'halogène aurait une action fortement hypsoflore, tandis que notre étude sur les dérivés chlorés et fluorés de l'acridone infirme cette règle.

Quelques travaux récents entrepris avec des moyens physiques modernes et un appareillage convenable ont permis un examen plus approfondi, mais encore incomplet, de la relation entre la constitution chimique et la fluorescence des dérivés organiques (8).

Pour notre étude des relations entre la fluorescence et la nature du substituant, nous avons fixé notre choix sur des composés dont la fluorescence ait une intensité suffisante pour permettre des mesures commodes et précises. Les dérivés monosubstitués de l'acridone remplissent tous, à l'exception des nitroacridones, cette condition. L'acridone non substituée par exemple, à son optimum de concentration dans le méthanol, présente une fluorescence 20 fois plus intense que l'acridine, qui passe déjà pour un produit très fluorescent.

La synthèse des acridones est connue depuis longtemps, l'acridone elle-même a été préparée pour la première fois en 1880 par Graebe et Caro (12). En général, la faible solubilité des acridones, dans la plupart des solvants, fait que l'on n'avait jamais cherché à les purifier complètement, ou tout au moins par des procédés donnant un rendement acceptable. Souvent les solvants de recristallisation indiqués dans la littérature ne conviennent pas du tout.

D'autre part, la pureté des produits qui nous intéressent ici est difficile à contrôler par les méthodes habituellement employées. Tous ont des points de fusion élevés, de l'ordre de 300°, parfois supérieurs à 360°, et à ces températures la substance se décompose partiellement en fondant, ou même, avant fusion. Il n'est pas rare de voir se colorer, charbonner, puis fondre sur une dizaine de degrés des produits qui, par ailleurs, se sont montrés purs lors de l'étude de leur fluorescence.

Or on sait que des doses infimes d'impuretés, tout spécialement de certains sels minéraux (13), ou de produits à caractère réducteur (14), peuvent diminuer considérablement la fluorescence. La présence de produits d'oxydation ou de décomposition, qui peuvent avoir leur fluorescence propre, n'est pas moins gênante. Une désactivation de la

fluorescence peut également être causée par la présence de molécules colorées, même si elles ne sont pas fluorescentes, qui auraient des bandes d'absorption voisines de celles du produit fluorescent étudié (15).

Pour ces raisons, nous avons dû apporter un soin tout particulier à la purification de nos dérivés, purification que nous avons réalisée en mettant au point des techniques spécialement adaptées à chaque produit. A défaut des critères de pureté habituels, nous avons tout d'abord purifié nos dérivés jusqu'à ce que ces derniers présentent une coloration et un aspect constants. En effet, dans cette série acridonique, il est remarquable de constater que des *traces* d'impuretés modifient très sensiblement les caractères morphologiques de ses représentants. C'est ainsi que la plupart des impuretés qui viennent souiller les acridones sont fortement colorées en vert ou en bleu. Les dérivés obtenus après élimination de ces impuretés colorées ont été analysés, puis recristallisés et soumis à une nouvelle analyse. C'est par l'étude de la fluorescence elle-même que nous avons pu vérifier que nos acridones étaient à un degré de pureté suffisant pour le but que nous nous étions proposé. Nous avons admis que la purification était satisfaisante lorsque les produits résultant des deux dernières recristallisations avaient des spectres de fluorescence identiques tant en composition qu'en intensité, et lorsque les courbes représentant l'intensité de leur fluorescence en fonction de la concentration étaient identiques. Lorsque tel n'était pas le cas, on poursuivait la purification de la substance jusqu'à concordance des mesures de fluorescence.

En ce qui concerne la préparation de nos dérivés, nous avons d'abord répété les travaux déjà mentionnés dans la littérature à ce sujet. Le plus souvent, les mauvais rendements obtenus au cours de ces essais préliminaires nous ont amené à faire une étude systématique des conditions optimum des réactions de synthèse. Ceci nous a conduit en fait à la mise au point de procédés déjà connus et dans quelques cas à l'élaboration de techniques nouvelles. Leur description fera l'objet de cette première communication. L'étude de la fluorescence de nos dérivés sera faite ultérieurement.

PRÉPARATION DES DÉRIVÉS ACRIDONIQUES

On trouve dans la littérature une dizaine de méthodes de préparation ou modes de formation des acridones. Il faut retenir seulement :

1° L'oxydation des acridines par l'acide chromique (16, 17), par le nitrate de cobalt et le chlorure de chaux (18) et par divers autres oxydants.

2° La cyclisation de produits comportant deux noyaux benzéniques

reliés entre eux par l'un des groupes — CO — ou — NH —, et portant l'autre en position ortho du premier sur l'un des noyaux. Ce sont par exemple :

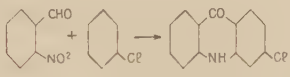
a) La cyclisation de l'acide phénylanthranilique préparé pour la première fois avec des rendements acceptables par Ullmann et ses collaborateurs selon une méthode que nous développerons plus loin (19).

b) L'oxydation de l'amino-2 benzophénone par l'oxyde de plomb (20).

c) La cyclisation de la diamino-2-2' benzophénone par le chlorure de zinc (21).

On peut y rattacher la formation d'acridone par chauffage de l'anilide salicylique (22).

3° La méthode de Tanasescu (23 à 26) et de Lehmstedt (27 à 30) qui consiste à condenser l'*o*-nitrobenzaldéhyde avec un hydrocarbure aromatique, substitué ou non, en présence ou non de nitrite de sodium. On peut obtenir par cette méthode les acridones substituées en position 3 ; par exemple :



Mais cette réaction conduit à des produits pratiquement impossibles à purifier. Les auteurs eux-mêmes ne sont pas parvenus à isoler à l'état pur l'acridone et ses dérivés en position 3. Lehmstedt donne par exemple comme point de fusion pour la méthyl-3 acridone obtenue par cette méthode, 312°, après un traitement laborieux en vue de sa purification (29), alors que le point de fusion de la méthyl-3 acridone obtenue par cyclisation de l'acide méthyl-5 diphénylamine-2 carboxylique a un point de fusion de 334° (31).

Nous avons essayé d'utiliser ce procédé pour la synthèse de produits substitués en position 3. Les rendements sont très acceptables, mais la pureté des produits obtenus, et la grande difficulté de purification nous l'ont fait abandonner.

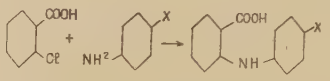
Préparation des acides phénylanthraniliques selon Ullmann.

Les renseignements de base qui nous ont guidé dans la préparation de nos acridones monosubstituées ont été extraits d'un article d'Ullmann (19) où se trouvent rassemblées les méthodes de préparation de plusieurs acides phénylanthraniliques substitués, et quelques indications sur leur cyclisation. Cet article, déjà ancien, n'est malheureusement pas complet et on y relève plusieurs inexactitudes. Il ne nous a été d'aucun secours pour la purification de nos produits qui

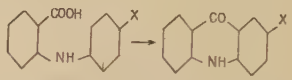
parfois n'y est pas mentionnée, et, même lorsque des indications figurent à ce sujet, elles ne permettent généralement pas d'obtenir des produits suffisamment purs et avec un rendement suffisant pour pouvoir les utiliser dans les mesures ultérieures qui nous intéressent. Nous avons donc été obligé de reprendre chaque stade de la réaction et d'en mettre au point systématiquement les conditions.

Le principe de la méthode d'Ullmann est le suivant :

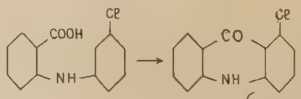
1° Dans une première réaction, on condense l'acide *o*-chlorobenzoïque avec une amine aromatique primaire juxtanucléaire en présence d'un agent de condensation et d'un catalyseur convenables. Par élimination des éléments de l'acide chlorhydrique, il se forme un acide phénylanthranilique :



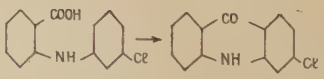
2° Cet acide, par perte des éléments de l'eau sous l'action d'un déshydratant approprié, se cyclise en formant le noyau de l'acridone :



Nous nous sommes limités à la préparation de dérivés monosubstitués en position 2 et en position 4, en partant d'aniline substituée en ortho ou en para. On ne pourrait pas être certain en effet d'avoir un produit unique lorsque l'on cherche par cette méthode à préparer les dérivés substitués en positions 1 et 3. On obtiendrait dans ce cas un mélange de deux isomères en proportions très variables suivant le substituant et les conditions opératoires, dont la séparation complète est pour ainsi dire impossible. C'est ainsi que le produit obtenu par condensation de la *m*-chloroaniline avec l'acide *o*-chlorobenzoïque, cyclisé, conduit à un composé qui est « vraisemblablement » (c'est l'expression de l'auteur) la chloro-1 acridone :



Mais la cyclisation peut aussi se faire de façon à former la chloro-3 acridone :



Description de notre méthode

I. — *Action de l'acide* o-*chlorobenzoïque sur une amine aromatique primaire juxtanucléaire.*

Selon les observations d'Ullmann, la condensation entre l'acide *o*-chlorobenzoïque et l'aniline n'avait pas lieu lorsque les produits étaient distillés et parfaitement purs, et s'ils n'avaient pas été à un moment donné de leur préparation en contact avec un métal ou un sel métallique. Mais si l'acide *o*-chlorobenzoïque avait été préparé dans des récipients métalliques on obtenait bien l'acide phénylanthranilique avec un bon rendement. La quantité de métal nécessaire pour que l'action catalytique soit efficace est très faible : 1 g. de cuivre permettrait de faire entrer en réaction 2000 kg. d'acide *o*-chlorobenzoïque.

Parmi les métaux essayés, Ullmann a désigné le cuivre comme étant le plus actif, viendraient ensuite le fer, le nickel, le platine, et le zinc. Le manganèse et l'étain seraient sans action. Depuis, on a prouvé que le chrome agissait également comme catalyseur dans cette réaction (32). Les sels métalliques agissent de la même façon que les métaux eux-mêmes. Dans tous nos essais, nous avons employé soit la poudre de cuivre, soit le chlorure cuivreux. La quantité de catalyseur, bien que très faible, ne doit pas descendre au-dessous d'un minimum, il n'y a aucun intérêt à la prendre trop faible, la vitesse de réaction et le rendement en souffriraient. Aussi avons-nous toujours mis en jeu une dose de cuivre plus que suffisante, généralement 0,1 g. par 1/10 de molécule-gramme d'acide *o*-chlorobenzoïque.

Dans tous les cas, nous avons utilisé un milieu diluant, de façon à pouvoir porter le mélange réactionnel à l'ébullition sans pour cela être obligé d'atteindre la température d'ébullition de la base engagée. En outre, en présence d'un diluant dont le point d'ébullition convenable ne ralentit pas la vitesse de réaction, le produit brut est toujours beaucoup plus propre, et le rendement généralement augmenté. D'autre part, le risque de décarboxylation de l'acide phénylanthranilique avec formation d'une diphénylamine, est fortement diminué, sinon supprimé. C'est ainsi que pour la préparation de l'acide phénylanthranilique non substitué, il n'est nullement nécessaire de porter les réactifs à 183°, point d'ébullition de l'aniline, comme le préconise Ullmann, la réaction donnant d'aussi bons résultats et un produit brut beaucoup moins coloré lorsqu'on opère dans un solvant bouillant vers 130°. La réaction se produit même dans l'eau à l'ébullition (33), la durée de la condensation passe, il est vrai, de 4 à 30 heures, et le rendement est nettement moins bon.

Nous avons essayé divers solvants. Le xylène, le naphtalène, qui

ne dissolvent pas le sel de potassium de l'acide *o*-chlorobenzoïque conviennent moins bien que les alcools. La glycérine employée par Lesnianski (34) est peu commode.

Nous avons finalement adopté l'alcool amylique bouillant à 132°, ou le cyclohexanol (Eb. = 160°), suivant la facilité avec laquelle se fait la condensation. Ces deux alcools dissolvent à chaud l'*o*-chlorobenzoate de potassium. C'est, d'autre part, ce qui nous a fait préférer le sel de potassium de l'acide *o*-chlorobenzoïque à son sel de sodium.

Le choix du solvant, donc de la température d'ébullition, a été déterminé en observant à quelle température se produisait le premier dégagement gazeux dans la masse réactionnelle, en engageant dans un essai préliminaire, de l'*o*-chlorobenzoate de potassium et la base, en présence de carbonate de potassium : l'attaque de celui-ci par la nouvelle acidité créée par la réaction de condensation est caractéristique. D'autre part, il se forme en même temps de petits cristaux brillants de chlorure de potassium faciles à distinguer sur les bords de la surface du liquide. Toutes les fois que le début de la réaction était perceptible à 130° ou au-dessous de cette température, nous avons employé l'alcool amylique. Lorsque cette température de 130° était insuffisante, nous avons utilisé le cyclohexanol. Nous avons engagé ces solvants en quantités telles que les produits de départ soient dissous à la température d'ébullition. Un excès nuit au rendement.

Appareillage. — Nous avons opéré dans un ballon à trois cols comportant une bonne agitation mécanique, un thermomètre et un réfrigérant ascendant. Il était chauffé au moyen d'un bain de paraffine maintenu à une température convenable pour entretenir dans l'appareil une ébullition modérée.

Lorsque la réaction se fait par action de l'acide libre sur l'amine en présence de carbonate de potassium, l'eau formée est aisément éliminable par simple remplacement du réfrigérant à reflux par un réfrigérant descendant. On entraîne en même temps que l'eau un peu de solvant qu'il suffit de remplacer dans le milieu réactionnel.

Nous avons déterminé la durée de la condensation par des essais préliminaires en faisant agir l'acide *o*-chlorobenzoïque avec la base dans le solvant choisi, sans agent alcalin et en introduisant par petites portions du carbonate de potassium sec préalablement taré, au furet à mesure que le milieu perdait son alcalinité. Ce temps de réaction varie de 40 minutes pour la préparation de l'acide amino-4′ diphénylamine 2 carboxylique à 5 heures pour l'obtention de l'acide diphénylamine 2-2′ dicarboxylique.

Après la fin de la réaction et vérification de l'alcalinité du mélange, le solvant et la presque totalité de la base sont éliminés par entraînement à la vapeur d'eau. La solution aqueuse chaude en résultant est filtrée rapidement pour séparer le cuivre et, dans certains cas, les

impuretés insolubles ou des résines qui auraient pu se former (comme dans le cas de la condensation de l'acide *o*-chlorobenzoïque avec la *p*-phénylène-diamine). Le filtrat chaud est précipité par l'acide chlorhydrique en léger excès. Les conditions peuvent varier suivant les bases engagées, par exemple l'emploi d'un acide faible pour la précipitation sera nécessaire lorsque notre acide phénylanthranilique sera porteur d'une fonction amine.

Le précipité est essoré, lavé abondamment à l'eau bouillante. L'acide *o*-chlorobenzoïque qui n'a pas réagi est alors complètement éliminé (il est soluble à raison de 55 g. par litre d'eau bouillante). On le retrouve dans le filtrat où il recristallise par refroidissement (sa solubilité à 25° est de 1,8 g. par litre).

Après séchage, l'acide phénylanthranilique brut ainsi obtenu pourrait être cyclisé directement, mais étant donné que nous exigeons des acridones *une très grande pureté*, les produits intermédiaires ont été soumis, eux aussi, à une purification soignée.

Nous indiquerons pour chacun d'eux la méthode de purification la mieux adaptée.

II. — *Transformation de l'acide phénylanthranilique en acridone.*

Divers procédés de cyclisation de l'acide phénylanthranilique (substitué ou non) ont été décrits, qui font tous appel à des agents déshydratants plus ou moins puissants.

L'acide sulfurique a été le plus généralement employé (19, et 35 à 39). C'est à cet agent que nous avons eu recours pour la préparation de tous nos dérivés.

La méthode de cyclisation par l'acide sulfurique consiste à dissoudre l'acide phénylanthranilique dans l'acide sulfurique, et à chauffer cette solution pendant un temps bien déterminé, et à une température convenable, de façon à réaliser une cyclisation totale tout en évitant la sulfonation du produit formé. Les conditions opératoires indiquées par divers auteurs diffèrent souvent notablement.

C'est ainsi que Graebe et Lagodzinski (35) qui ont découvert la méthode, recommandent de dissoudre 1 g. d'acide phénylanthranilique dans 7 à 10 cm^3 d'acide sulfurique, et de chauffer pendant 1 à 2 heures à 100°. Il est certain, d'après les indications d'autres auteurs et d'après nos propres essais, que si l'acide sulfurique employé était de l'acide concentré de densité 1,84, la quasi-totalité de l'acridone aurait été sulfonée. Ces auteurs n'indiquent pas le rendement qu'ils ont obtenu.

Polaczneck (40) fait la cyclisation en 20 minutes en dissolvant 30 g. d'acide phénylanthranilique dans 300 g. d'acide sulfurique de densité 1,84 au bain-marie. La température n'est pas précisée.

Pour la préparation de nos produits, nous avons fixé une fois pour toutes la proportion d'acide sulfurique, sa concentration, la température de réaction, et nous avons étudié pour chacun d'eux quelles étaient les conditions de durée les plus favorables, en considérant la pureté du produit brut cyclisé avant le rendement de la cyclisation. L'acide phénylanthranilique doit être totalement cyclisé, et le dérivé sulfoné qui se forme éventuellement doit être facilement et complètement éliminable.

C'est ainsi que nous avons adopté une quantité d'acide sulfurique concentré pur (D = 1,84) de dix fois le poids de l'acide phénylanthranilique engagé, quantité qui pour tous nos dérivés s'est montrée suffisante pour dissoudre le produit de départ à la température de la cyclisation.

Cette dernière a été définie comme la température obtenue à l'intérieur d'un bain-marie bouillant. Elle est de 97°-98°.

Le mode opératoire général est le suivant :

Dans un ballon de dimension convenable, on introduit une quantité d'acide sulfurique concentré pur égale à dix fois le poids du produit à cycliser. Le ballon est fermé par un bouchon percé d'un trou dans lequel peut coulisser librement un thermomètre. Ce thermomètre est lui-même coincé dans un bouchon plat qui repose sur le premier, assurant ainsi la fermeture de l'appareil sans pression. Le ballon est placé à l'intérieur d'un bain-marie couvert de façon que le niveau de l'acide sulfurique dans le ballon soit à environ 1 cm. au-dessous du niveau de l'eau du bain-marie. Lorsque la température de l'acide sulfurique se stabilise, vers 97°-98°, on introduit par petites portions l'acide phénylanthranilique à cycliser en agitant jusqu'à ce que la dissolution soit totale. Cette mise en solution dure environ 5 minutes pour les quantités que nous avons habituellement mises en jeu (de l'ordre du 1/10 de mole)

Le temps de la cyclisation est compté à partir du moment où tout le produit est dissous. Une agitation mécanique n'est pas nécessaire puisque nous opérons en phase homogène, une agitation à la main toutes les 5 minutes suffit.

La détermination du temps de cyclisation a été faite dans les mêmes conditions en opérant dans une série de tubes à essais qui étaient retirés un à un toutes les 5 minutes, ou tous les quarts d'heure suivant les cas, et étudiés séparément.

Lorsque la cyclisation est terminée, le contenu du ballon est versé lentement sur glace sous bonne agitation. Dans certains cas, que nous indiquerons lors de l'étude individuelle des acridones monosubstituées il est préférable de verser la glace dans la solution sulfurique pour que le produit qui précipite soit plus facilement filtrable.

Le précipité obtenu, filtré, abondamment lavé, réempâté avec de l'eau, essoré, est séché puis purifié.

Comme moyen de purification, la recristallisation dans des solvants de toutes classes, purs ou mixtes a été essayée pour chacune de nos acridones. *Les esters du genre de l'acétate d'amyle se sont révélés particulièrement appropriés.* Sans action sur les produits engagés, ils permettent entre autres d'éliminer complètement les produits d'oxydation de certaines acridones, produits de couleur bleu foncé qui y sont totalement insolubles.

Les quantités de solvant à engager sont relativement grandes, en moyenne de l'ordre du litre pour 1 à 5 g. de substance recristallisée.

Les solvants de recristallisation indiqués jusqu'à maintenant dans la littérature nous ont toujours donné de très mauvais rendements et, même après de multiples recristallisations, les produits obtenus n'avaient pas une pureté suffisante pour le but que nous nous étions proposé.

Nous indiquerons dans l'étude individuelle des acridones le solvant de recristallisation le mieux approprié à chaque cas.

Les points de fusion des acridones ont été déterminés au bloc Maquenne et au bloc de Berl. Nous indiquons les températures corrigées.

Conditions de préparation et de purification relatives à chaque produit.

Acridone. — 1° *Condensation ; acide* N-*phénylanthranilique.* — La condensation de l'aniline avec l'acide *o*-chloro benzoïque est relativement aisée. Elle ne comporte pas d'autre particularité que celles que nous avons indiquées pour la préparation des acides phénylanthraniliques en général (Voir ci-dessus, p. 576 à 578).

A la différence d'Ullmann qui utilise un gros excès d'aniline servant de solvant, nous avons opéré dans l'alcool amylique, en employant l'aniline en quantité telle que l'acide chlorhydrique formé par la réaction soit fixé par un excès de celle-ci, ce qui permet de ne pas faire intervenir de carbonate de potassium dans la condensation. Nous devons alors employer un solvant.

Les quantités de réactifs sont les suivantes :

Aniline : 19,0 g. (0,15 mol.) ; *o*-chlorobenzoate de potassium anhydre : 19,5 g (0,1 mol.) ; alcool amylique : 40 cm³ ; cuivre (poudre) : 0,1 g.

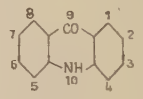
Les réactifs sont placés dans un ballon à deux tubulures de 250 cm³ muni d'une agitation mécanique. Le chauffage au bain de paraffine est réglé de façon à entretenir une légère ébullition à reflux. La condensation est complète en 4 heures. On alcalinise par 10 g. de carbonate de potassium. L'aniline et l'alcool amylique sont entraînés à la vapeur d'eau. La solution aqueuse chaude de phénylanthranilate de potassium est filtrée, puis soumise à une précipitation fractionnée par l'acide chlorhydrique dilué. Les premières portions qui précipi-

tent sont légèrement colorées en gris. On les sépare par filtration, et on termine la précipitation de la solution (réchauffée au besoin) jusqu'à acidité franche vis-à-vis du rouge Congo. Le produit filtré, lavé à l'eau chaude se présente sous forme de cristaux blancs. Le rendement en produit brut est de 90 o/o.

Pour sa purification, le produit encore humide est transformé en son sel de sodium : pour cela, on le dissout dans une solution concentrée de carbonate de sodium en excès de 50 o/o, on porte à l'ébullition, et on refroidit après filtration. Le phénylanthranilate de sodium précipite, il est filtré, essoré, redissous dans l'eau chaude, et l'acide est précipité par un léger excès d'acide chlorhydrique. Après lavages à l'eau chaude, essorage, il est séché à 100°, puis recristallisé deux fois dans le benzène.

Le rendement en produit *complètement pur* est de 20 o/o. Il se présente sous forme de magnifiques paillettes blanches fondant à 185°.

2° *Cyclisation ; acridone.* — 4 g. de l'acide phénylanthranilique purifié sont dissous dans 40 g. d'acide sulfurique pur préalablement chauffé à 97° dans les conditions générales indiquées précédemment (ci-dessus, p. 578 à 580). La cyclisation dure 35 minutes. La solution sulfurique est coulée sur glace. L'acridone précipite sous forme de fins cristaux jaunes que l'on sépare par filtration et lave abondamment à l'eau chaude jusqu'à neutralité. La filtration, facile au début, devient plus lente lorsque l'électrolyte commence à s'éliminer, par suite des propriétés colloïdales de l'acridone. La très faible quantité d'acide acridone-sulfonique formée confère aux eaux-mères une fluorescence



bleu-violet très analogue à celle de l'acridone en solution alcoolique.

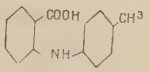
La cyclisation est totale, on ne retrouve pas trace d'acide phénylanthranilique dans les produits de la réaction. Le rendement est presque quantitatif.

L'acridone, très stable jusqu'à plus de 300°, est séchée à l'étuve.

Le solvant de recristallisation qui donne le meilleur rendement est l'acide acétique, mais la pureté du produit recristallisé dans ce solvant n'est pas suffisante pour nos mesures de fluorescence. L'acridone, après recristallisation dans l'acide acétique a donc été ensuite recristallisée deux fois dans l'acétate d'amyle, ce qui lui confère, outre un très bel aspect cristallin, une pureté que les mesures de fluorescence nous permettent d'affirmer. Son point de fusion est de 355° avec décomposition.

Méthyl-2-acridone. — Elle a été décrite pour la première fois par Kahn, en 1894 (41), qui l'obtenait par cyclisation dans l'acide sulfurique de l'acide méthyl-4' diphénylamine 2-carboxylique, lui-même préparé par l'ancienne méthode de Graebe et Lagodzinski (16), en passant par le dérivé nitré.

1° *Condensation ; acide* p-*tolylanthranilique (ou acide méthyl-4' diphénylamine 2-carboxylique).* — Comme pour l'acide phénylanthranilique, nous opérons dans l'alcool amylique, supprimant ainsi le gros excès de *p*-toluidine que recommande Ullmann. L'emploi du cyclohexanol comme diluant conduit à un rendement un peu inférieur à celui que l'on obtient avec l'alcool amylique, et surtout à un produit moins propre.



Les quantités de réactifs sont les suivantes :

o-chlorobenzoate de potassium : 38,9 g. (0,2 mol.) ; *p*-toluidine : 25 g. (0,234 mol.) ; alcool amylique : 150 cm³ ; poudre de cuivre : 0,1 g. L'ébullition est maintenue 4 heures. Les traitements du produit de la réaction sont les mêmes que pour l'acide phénylanthranilique. Une précipitation fractionnée n'est toutefois pas nécessaire. Le produit brut est déjà très blanc. Le rendement est de 90 o/o de la théorie.

La recristallisation dans le benzène (il faut 100 cm³ de benzène pour obtenir 45 g. d'acide *p*-tolylanthranilique recristallisé), se fait avec un excellent rendement. Le produit ainsi purifié fond à 196°, point de fusion qui confirme les indications de la littérature.

2° *Cyclisation ; méthyl-2 acridone.* — 20 g. d'acide *p*-tolylanthranilique pur sont cyclisés dans les conditions générales dans 200 g. d'acide sulfurique. Le temps optimum pour cette cyclisation est de 60 minutes. On retrouve lors de la filtration et du lavage les mêmes phénomènes colloïdaux que ceux observés pour l'acridone. Quelques minutes d'ébullition dans beaucoup d'eau facilitent la filtration et permettent de parfaire le lavage.

La cyclisation est totale, le rendement de 97 o/o.

Le nitrobenzène peut convenir à la recristallisation, il présente l'avantage de donner d'excellents rendements, mais il est important lors de la mise en solution de ne pas dépasser une température de 120°-130°. On élimine le nitrobenzène retenu par les cristaux par un entraînement à la vapeur d'eau.

Cependant on obtient de meilleurs résultats au point de vue pureté du produit, par recristallisations successives dans l'acétate d'amyle, dont il faut 300 cm³ par gramme de produit final.

La méthyl-2 acridone qui a servi aux déterminations physiques

avait été recristallisée une fois dans le nitrobenzène, puis deux fois dans l'acétate d'amyle.

P. F. = 335°-337°.

Méthyl-4 acridone. — 1° *Condensation ; acide o-tolylanthranilique (ou acide méthyl-2' diphénylamine 2-carboxylique).* — Les conditions sont les mêmes que pour la préparation de son isomère para précédemment décrit. Le rendement en produit brut est du même ordre : 92 o/o.

Le produit a été recristallisé dans le benzène, puis dans l'alcool à 50 o/o. Il fond à 186,5° (185° selon Ullmann).

2 *Cyclisation ; méthyl-4 acridone.* — La cyclisation est réalisée dans les conditions habituelles de température et de concentration, en 60 minutes.

La recristallisation est encore plus difficile que pour les produits précédents. Les esters donnent seuls des résultats convenables. Nous nous sommes arrêté à l'acétate d'amyle, qui, bien que donnant un mauvais rendement, conduit à de jolis cristaux très purs. La quantité d'acétate d'amyle nécessaire pour recristalliser 1 g. de substance est de l'ordre de 600 cm³. Le produit a été recristallisé deux fois. La triacétylglycérine (ou triacétine) pourrait également servir de solvant de recristallisation, l'aspect du produit final est cependant moins beau que celui du produit recristallisé dans l'acétate d'amyle.

P. F. = 347°.

Dérivés halogénés

Fluoro-2 acridone [1]. — 1° *Produits intermédiaires ; p-fluoroaniline.* — La *p*-fluoroaniline de départ a été préparée par réduction au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique du *p*-nitrofluorobenzène, lui-même obtenu par nitration du fluorobenzène, et séparation totale de l'isomère ortho par distillations et cristallisations fractionnées (Voir à ce sujet : Schiemann et Pielorski (42), Sevarts (43), Wallach Hensler (44), Hollemann (45)).

La *p*-fluoroaniline bout à 185° sous 740 mm. Le produit qui a servi à la synthèse de l'acide fluoro-4' diphénylamine 2-carboxylique était parfaitement pur.

2° *Condensation ; acide fluoro-4' diphénylamine 2-carboxylique.* — Pour économiser la *p*-fluoroaniline, nous n'avons employé qu'un excès de 5 o/o de cette base sur la quantité nécessaire à la conden-

[1] Ce produit et ses intermédiaires sont également décrits dans un travail de thèse concernant des dérivés fluorés, poursuivi à l'École Supérieure de Chimie de Mulhouse, et présenté par M. Robert Thermet le 13 juin 1949 devant l'Université de Lyon

sation. Dans ces conditions, nous avons ajouté un agent alcalin sous forme de carbonate de sodium. Les quantités de réactifs sont les suivantes :

o-chlorobenzoate de potassium : 25 g. (0,129 mol.) ; *p*-fluoroaniline : 15 g. (0,135 mol.) ; alcool amylique : 50 cm³ ; carbonate de sodium : 8 g. (0,075 mol.) ; poudre de cuivre : 0,25 g.

L'ébullition est maintenue 4 heures. L'acide fluoro-4′ diphénylamine 2-carboxylique est isolé dans les conditions habituelles de préparation des acides phénylanthraniliques. Une précipitation fractionnée n'est pas nécessaire, le produit brut est déjà très blanc. On l'obtient avec un rendement de 81 o/o. Il se présente sous forme d'une poudre cristalline blanche fondant à 195°. Par deux recristallisations successives dans le benzène, il forme de magnifiques paillettes incolores fondant à 200° (point de fusion constant).

3° *Cyclisation ; fluoro-2 acridone.* — 4 g. du produit pur précédent sont cyclisés dans l'acide sulfurique dans les conditions habituelles. Le temps de réaction nécessaire est de 60 minutes. La masse réactionnelle est coulée sur glace et lavée abondamment. Le produit brut se présente sous forme d'une poudre jaune clair, un peu plus pâle que l'acridone elle-même.

Parmi les très nombreux solvants que nous avons essayés, le seul convenable est l'acétate d'amyle, dont il faut un volume de 1 litre pour obtenir 1 g. de fluoroacridone recristallisée. 4,5 g. peuvent être retirés des eaux-mères. Seule a été conservée pour nos mesures de fluorescence la fluoro-2 acridone recristallisée. Une seconde recristallisation dans l'acétate d'amyle nous a conduit à un produit dont nous pouvons affirmer la pureté. L'analyse et les mesures de fluorescence nous ont montré que cette seconde recristallisation ne s'imposait pas.

La fluoro-2 acridone fond à 364°, et se sublime quelques degrés avant de fondre (360°-362°).

Chloro-2 acridone. — 1° *Condensation ; acide chloro-4′ diphénylamine 2-carboxylique.* — La condensation a lieu dans les conditions indiquées par Ullmann en 4 heures ; on emploie :

p-chloroaniline : 23 g. (0,179 mol.) ; *o*-chlorobenzoate de potassium : 18 g. (0,093 mol.) ; alcool amylique : 300 cm³ ; poudre de cuivre : 0,1 g.

L'entraînement du solvant à la vapeur d'eau est prolongé de façon à éliminer presque totalement l'excès de *p*-chloroaniline.

Le produit brut fond à 175°, il est obtenu avec un rendement de 76 o/o et se présente déjà sous une forme satisfaisante. La précipitation fractionnée telle que nous l'avons décrite pour l'acide phénylanthranilique n'est pas utile.

La recristallisation dans l'eau du sel de sodium en milieu assez concentré, bien que conduisant à un moins bon rendement que pour

l'acide phénylanthranilique, est cependant intéressante par le bel aspect des cristaux qu'elle fournit. La forte coloration des eaux-mères de cette recristallisation prouve qu'elle n'a pas été inutile.

Du sel de sodium ainsi recristallisé, on libère l'acide en milieu dilué et chaud. Celui-ci précipite sous forme de flocons volumineux. Après lavages, séchage, il est recristallisé dans le benzène (25 cm³ de benzène pour 5 g. de produit recristallisé). L'alcool à 60 o/o convient également à la recristallisation. Point de fusion : 177°.

2° *Cyclisation ; chloro-2 acridone.* — 4 g. du produit pur précédent sont cyclisés pendant 50 minutes dans 40 g. d'acide sulfurique dans les conditions générales. La filtration du produit brut est très facile. Le produit filtré, abondamment lavé, présente déjà un très bel aspect cristallin. Le rendement de la cyclisation est presque quantitatif.

Pour sa recristallisation, nous avons employé du nitrobenzène fraîchement distillé. Il est préférable pour cette recristallisation de ne pas opérer au-dessus de 150°. Deux recristallisations successives suffisent à obtenir une pureté convenable pour nos essais sur la fluorescence. Son point de fusion est très élevé (supérieur à 360°).

Chloro-4 acridone. — 1° *Condensation ; acide chloro-2' diphénylamine 2-carboxylique.* — 30 g. d'*o*-chloroaniline (0,234 mol.) et 20 g. d'*o*-chlorobenzoate de potassium (0,102 mol.) sont condensés dans 50 cm³ d'alcool amylique dans des conditions identiques à celles utilisées pour la préparation de son isomère ortho décrit ci-dessus. La pureté du produit brut est tout à fait remarquable. Le rendement en produit brut est de 70 o/o et son point de fusion de 191°.

Le benzène convient bien à sa recristallisation, et donne de très jolis cristaux incolores fondant à 192°.

2° *Cyclisation ; chloro-4 acridone.* — La cyclisation se fait en 60 minutes dans l'acide sulfurique avec un rendement de 98 o/o.

La purification de la chloro-4 acridone réussit bien dans l'acétate d'amyle dont il faut environ 100 cm³ par gramme de produit recristallisé. Les mesures de fluorescence montrent qu'une seconde recristallisation n'était pas indispensable.

Bromo-2 acridone. — 1° *Condensation ; acide bromo-4' diphénylamine 2-carboxylique.* — Les conditions de condensation de la *p*-bromoaniline avec l'acide *o*-chlorobenzoïque sont très analogues à celles que nous venons de voir pour l'obtention des acides chloro-2 et chloro-4' diphénylamine 2-carboxyliques. Nous avons opéré ici dans l'alcool amylique pendant 4 heures avec les mêmes proportions moléculaires que pour le dérivé chloré correspondant. Rendement : 60 o/o.

La recristallisation du sel de sodium de cet acide s'est montrée avantageuse. Pourtant, l'acide bromo-4' diphénylamine 2-carboxy-

lique que l'on en retire est encore un peu gris. Nous l'avons recristallisé par 3 fois dans le benzène jusqu'à constance de son point de fusion : 186°. Le mélange de benzène et de ligroïne indiqué par la littérature n'est pas nécessaire.

2° *Cyclisation ; bromo-2 acridone.* — Le produit brut obtenu dans les conditions habituelles de la cyclisation (1 heure dans 10 fois le poids de produit intermédiaire à cycliser) est jaune, très légèrement vert. L'acide acétique, le nitrobenzène, l'aniline peuvent être employés à sa recristallisation, mais l'aspect du produit résultant de ces recristallisations n'est pas amélioré. Seul l'acétate d'amyle permet la séparation des impuretés de couleur bleue qui donnaient finalement au produit brut cet aspect vert. L'obtention de 0,6 g. de bromo-2 acridone recristallisée exige 300 cm³ de ce solvant. La recristallisation a été faite 2 fois. Le produit final est jaune clair, il a aussi bel aspect que les autres dérivés monohalogénés de l'acridone décrits précédemment. Son point de fusion est élevé, supérieur à 360°.

Dérivés oxygénés

Hydroxy-2 acridone. — On pourrait préparer l'hydroxy-2 acridone par condensation du *p*-aminophénol avec l'acide *o*-chlorobenzoïque, puis cyclisation de l'acide hydroxydiphénylamine-carboxylique obtenu. Mais on obtient dans ce cas de très mauvais rendements, dus en particulier à l'oxydation rapide du *p*-aminophénol. En outre, les produits résultant de la condensation sont très fortement colorés et très difficiles à purifier. Il est préférable d'introduire la fonction phénol sous forme d'un éther-oxyde, moins facilement oxydable. La *p*-phénétidine convient ici très bien. La déséthylation du produit de condensation se réalise d'elle-même presque totalement lors de la cyclisation dans l'acide sulfurique.

1° *Condensation ; acide éthoxy-4' diphénylamine 2-carboxylique.* — 25,7 g. (0,2 mol.) de *p*-phénétidine fraîchement distillée sous vide ($Eb_{12\,mm.}$ = 160°) sont condensés avec 19,5 g. d'*o*-chlorobenzoate de potassium dans 50 cm³ d'alcool amylique en présence de 0,1 g. de poudre de cuivre. 30 minutes d'ébullition sont suffisantes. Le mélange est repris par l'eau, alcalinisé comme d'habitude, soumis à un entraînement à la vapeur d'eau. La solution aqueuse chaude est filtrée, et l'acide éthoxydiphénylamine-carboxylique est précipité par l'acide chlorhydrique dilué. Une précipitation fractionnée apporte peu d'amélioration à l'aspect du produit. Le rendement en produit brut est de 92 o/o. Son sel de sodium est recristallisé dans l'eau où il se sépare sous forme de grandes aiguilles. Après cette première purification, le rendement tombe à 72,5 o/o, mais le

produit a déjà un point de fusion de 209°, température qui est indiquée par Ullmann comme étant le point de fusion du produit pur recristallisé.

On le décolore complètement par traitement de sa solution alcaline au kieselguhr. Une recristallisation dans l'acide acétique à 50 o/o fait monter son point de fusion à 211°. Une seconde recristallisation n'améliore pas son point de fusion.

2° *Cyclisation et déséthylation ; hydroxy-2 acridone.* — Pour la détermination du temps de cyclisation, il faut tenir compte du fait que plus cette cyclisation est prolongée, plus la déséthylation sera poussée. D'autre part un séjour prolongé de l'hydroxy-2 acridone dans l'acide sulfurique a la température du bain-marie risque de la sulfoner, et conduit à un produit fortement coloré en jaune brun. Le temps optimum a été trouvé égal à 3 heures.

Une cyclisation en 2 heures comme le préconise Ullmann donne un mélange d'hydroxy- et d'éthoxyacridones qui a tendance à se rassembler sous une forme légèrement gommeuse.

Donc après 3 heures, à la température de 98°, la solution sulfurique est coulée sur glace, le précipité est filtré, lavé. Le rendement est de 76 o/o. On obtient un produit jaune d'or pulvérulent qui se dissout totalement et facilement à froid dans la soude caustique. La séparation par dissolution dans une solution de soude caustique de la petite quantité d'éthoxyacridone qui pourrait être encore présente, est non seulement inefficace (l'atome d'hydrogène lié à l'azote de la molécule d'acridone est en effet suffisamment labile pour conférer à cette molécule une légère solubilité dans la soude diluée), mais même préjudiciable à sa pureté : les solutions alcalines d'hydroxyacridone se colorent en brun assez rapidement, et l'hydroxyacridone que l'on peut en reprécipiter est-elle aussi fortement colorée.

Parmi tous les solvants essayés, la triacétine (triacétylglycérine) est le seul qui permette la séparation totale de l'éthoxyacridone éventuellement présente. Il est prudent, au cours de cette recristallisation, de ne pas dépasser une température supérieure à 170°. La triacétine retenue par les cristaux est éliminée par des lavages à l'éther dans lequel l'hydroxy-2 acridone est peu soluble.

Le produit résultant de deux recristallisations fond vers 340° en se décomposant.

Méthoxy-2 acridone. — On peut obtenir la méthoxy-2 acridone soit directement par condensation de la *p*-anisidine avec l'acide *o*-chlorobenzoïque et cyclisation de l'acide méthoxy-4′ diphénylamine 2-carboxylique par un agent n'altérant pas le groupe méthoxy, soit par éthérification de l'hydroxy-2 acridone. C'est cette dernière méthode que nous avons choisie.

Dans un flacon, 10 g. d'hydroxy-2 acridone sont mis en solution à

froid dans 100 cm³ d'une solution de soude caustique à 8 o/o. On y ajoute 12 cm³ de sulfate diméthylique. Le flacon est bouché, et agité à la secoueuse pendant 15 minutes. On laisse ensuite reposer 4 heures. Le contenu du flacon est transvasé dans un ballon. On fait bouillir pendant quelques minutes pour détruire l'excès de diméthylsulfate. La filtration du précipité de méthoxy-2 acridone est lente. On simplifie considérablement cette opération en ajoutant 10 g. de kieselguhr. Après filtration, lavage et séchage, on extrait la méthoxy-acridone par l'acétate d'amyle. Cette extraction, qui est déjà une recristallisation, est suivie de deux autres recristallisations dans l'acétate d'amyle. P. F. = 290°-292°.

Méthoxy-4 acridone. — Pour la préparation de l'hydroxy-4 acridone, nous ferons également la condensation de l'acide *o*-chlorobenzoïque sur une amine portant la fonction phénol sous forme d'éther-oxyde. L'*o*-anisidine convient bien, mais à la différence de ce que l'on avait pour l'hydroxy-2 acridone, l'acide sulfurique ne réalise que très partiellement la déméthoxylation, aussi chercherons-nous à obtenir d'abord la méthoxy-4 acridone et nous en transformerons ensuite une partie en hydroxy-4 acridone par une autre méthode.

1° *Condensation ; acide méthoxy-2' diphénylamine-2 carboxylique.* — 25 g. d'*o*-chlorobenzoate de potassium (0,129 mol.) et 35 g. d'*o*-anisidine pure (0,284 mol.) fraîchement distillée sous vide ($Eb_{13\ mm.}$ = 136°) sont mis en solution dans 125 cm³ d'alcool amylique en présence de 0,2 g. de poudre de cuivre. La condensation est terminée en 25 minutes. Les opérations habituelles en vue de la séparation du produit brut, suivies d'un traitement au noir animal en milieu alcalin, conduisent à un rendement de 75 o/o. Le produit est encore légèrement gris. Par recristallisation dans le benzène, il se présente sous forme de paillettes blanches fondant à 175° (176° selon Ullmann). Ce point de fusion n'est pas amélioré par une nouvelle recristallisation.

2° *Cyclisation ; méthoxy-4 acridone.* — La cyclisation est faite en 4 heures. On introduit alors la glace assez rapidement dans la solution sulfurique. Dans ces conditions, la filtration est facile. Le produit est, comme toujours, abondamment lavé à l'eau. On élimine l'hydroxy-4 acridone qui aurait pu se former, par un broyage du produit à froid dans une solution de soude caustique à 10 o/o.

La méthoxy-4 acridone ainsi traitée est de nouveau lavée jusqu'à neutralité des eaux de lavage.

Le rendement de cette cyclisation n'est que de 65 o/o.

Les acétates d'éthyle, de butyle, d'amyle conviennent bien à la recristallisation. C'est l'acétate d'amyle que nous avons employé, dans lequel deux recristallisations se sont montrées suffisantes lors des études de fluorescence. P. F. = 295°-296°.

Hydroxy-4 acridone. — Comme son isomère en position 2, on peut l'obtenir, mais avec de mauvais rendements, par action de l'acide *o*-chlorobenzoïque sur l'*o*-aminophénol, puis cyclisation.

Nous l'avons préparé par déméthylation de la méthoxy-4 acridone. La meilleure méthode consiste à réaliser cette opération au moyen du chlorure d'aluminium.

9,8 g. de méthoxyacridone sont mis en suspension dans 30 cm³ de xylène anhydre (desséché sur sodium). On porte à 100° et on ajoute 20 g. de chlorure d'aluminium anhydre pulvérisé. On maintient à 110° pendant 1 heure et demie. Il se forme deux couches, l'une dense, de couleur rouge foncé, contenant le complexe aluminique, l'autre constituée par le xylène. On porte à 150° pendant 5 minutes, et on coule le tout sur 300 g. de glace. Le composé liquide rouge se transforme en une poudre jaune. Le xylène est ensuite entraîné à la vapeur d'eau. L'hydroxy-4 acridone est lavée, séchée. Le rendement est de 74 o/o. Le produit est jaune clair.

Par recristallisation dans 100 cm³ d'acétate d'amyle, on élimine des traces d'un produit rouge, et on obtient finalement 4,5 g. d'hydroxy-4 acridone. Une seconde recristallisation nous permet d'en affirmer la pureté. Le produit fond vers 300° en se décomposant. Ullmann décrit les solutions aqueuses alcalines d'hydroxy-2 et d'hydroxy-4 acridones comme fluorescentes. Selon cet auteur, le dérivé sodé de l'hydroxy-4 acridone aurait une fluorescence verte faible, celui de l'hydroxy-2 acridone une « belle fluorescence verte.

Lorsque ces dérivés ont été purifiés comme nous l'avons fait, ils ne présentent en solution alcaline *aucune fluorescence* visible, ou dont l'intensité soit mesurable. La fluorescence observée par Ullmann pour les hydroxylates de sodium est vraisemblablement due à la présence de petites quantités de dérivés méthoxy ou éthoxy.

Acide acridone-4 carboxylique. — 1° *Condensation ; acide diphénylamine-2-2' dicarboxylique.* — De façon à diminuer la durée de la condensation, nous avons fait la réaction de l'acide anthranilique sur l'acide *o*-chlorobenzoïque dans le cyclohexanol. Les quantités de réactifs sont les suivantes :

o-chlorobenzoate de potassium, 50 g. (0,254 mol.) ; acide anthranilique, 37 g. (0,27 mol.) ; cyclohexanol, 125 cm³ ; cuivre, 0,2 g.

Lorsque la température atteint 120°, on ajoute par petites portions 30 g. de carbonate de sodium. 4 heures d'ébullition suffisent. Le rendement est de 76 o/o. Le produit brut est blanc, légèrement jaunâtre. Son point de fusion est de 293°-294°, qui passe à 295° après traitement au noir animal, suivi d'une recristallisation dans l'eau de son sel de sodium.

2° *Cyclisation ; acide acridone-4 carboxylique.* — Pour la cyclisation, l'emploi d'acide sulfurique à 100 o/o, dit « monohydrate »,

indiqué par Ullmann n'est pas nécessaire, et la cyclisation à 98° dans l'acide sulfurique à 96 o/o conduit même à de meilleurs rendements (92 o/o au lieu de 90). Le produit obtenu est d'un jaune très franc. On n'y retrouve pas trace des impuretés bleues que nous avons rencontrées dans la plupart des autres acridones monosubstituées.

Les premiers termes des acides organiques conviennent à sa recristallisation. C'est l'acide acétique glacial que nous avons employé, dont 250 cm³ permettent d'obtenir 2 g. de produit recristallisé. Le produit a été soumis à trois recristallisations successives.

L'acide acridone 4-carboxylique se décompose vers 320° avant d'avoir atteint son point de fusion.

Dérivés aminés

Amino-2 acridone. — Ce produit, dont la fluorescence est très intéressante, est, parmi ceux que nous avons préparés, le plus difficile à obtenir à l'état pur. Les indications de la littérature à son sujet sont très imprécises, et nous avons dû effectuer toute une série d'essais systématiques pour la préparation de la diphénylamine carboxylée intermédiaire et sa cyclisation. Nous ne décrirons que la préparation que nous avons finalement adoptée après une longue mise au point.

1° *Condensation ; acide amino-4' diphénylamine-2 carboxylique.* — 29,4 g. (0,272 mol.) de *p*-phénylène-diamine fraîchement distillée sous vide ($Eb_{12\,mm.}$ = 165°) et parfaitement blanche, sont dissous dans 90 cm³ d'alcool amylique. On chauffe ce mélange à 125°, et on y ajoute sous agitation 39,2 g. d'*o*-chlorobenzoate de potassium, et 0,3 g. de poudre de cuivre, par petites portions. La réaction se déclenche d'elle-même avec dégagement de chaleur. La température monte rapidement à 135°. On maintient ensuite légère ébullition pendant 30 minutes, on transvase dans un ballon avec de l'eau, on alcalinise par 12 g. de carbonate de sodium. On ajoute 4 g. de sulfite de sodium de façon à être en milieu réducteur. L'alcool amylique est entraîné à la vapeur d'eau, la solution aqueuse alcaline chaude est filtrée. Le filtrat est acidifié par l'acide acétique à 50 o/o. Le précipité est séparé par filtration, abondamment lavé à l'eau bouillante. Il se présente sous forme de cristaux bleu foncé. Cet aspect se retrouve d'ailleurs quelles que soient les conditions opératoires. Le rendement dans ces conditions est de 50 o/o de la théorie, le point de fusion 202°.

Le produit brut est recristallisé sous forme de son chlorhydrate dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. On en libère l'aminoacide que l'on recristallise dans l'acétate d'amyle. Cette recristallisation conduit à un produit encore légèrement bleu que des recristalli-

sations ultérieures ne modifient plus. Le toluène et le chlorobenzène ne sont pas à conseiller comme solvants de recristallisation, le produit que l'on en retire est jaune, mais partiellement décarboxylé. Il est important de ne pas conserver longtemps l'acide aminophénylanthranilique obtenu, en raison de sa rapide altération à l'air. Il est séché sous vide, et cyclisé immédiatement.

2° *Cyclisation ; amino-2 acridone.* — La cyclisation de l'acide amino-4' diphénylamine 2-carboxylique à la température de 98° dans 10 fois son poids d'acide sulfurique, donne les meilleurs résultats pour une durée de 60 minutes. Le sulfate d'aminoacridone obtenu est coulé sur glace. La base est précipitée de cette solution par l'ammoniaque en excès. Le rendement de cette opération est de 66 o/o.

Dans les conditions que nous avons indiquées, on obtient des cristaux d'amino-2 acridone de couleur jaune intense, fondant à 300°. Il est essentiel, si l'on veut obtenir un produit brut déjà propre, de faire la cyclisation sur un produit intermédiaire convenablement purifié et de manipuler ce dernier le plus rapidement possible de façon à éviter son oxydation, sinon l'amino-2 acridone en résultant, possède une couleur verte plus ou moins foncée, due à la présence de produits fortement colorés en bleu.

Seuls les esters, et plus spécialement l'acétate de butyle, permettent d'isoler une aminoacridone parfaitement jaune, débarrassée totalement des impuretés bleues qui l'accompagnent. Ces impuretés ne se trouvent qu'en très faibles quantités dans le produit brut obtenu, mais leur formation, selon nos conditions opératoires, ne peut être évitée totalement. L'amino-2 acridone pure, telle que nous l'avons employée pour nos mesures de fluorescence, s'obtient de la façon suivante :

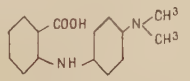
Le produit brut précédent est dissous dans l'acétate de butyle bouillant. La solution chaude est filtrée. Par refroidissement, on obtient de très jolis cristaux jaunes, mais en quantités infimes. Il est plus commode de faire précipiter l'aminoacridone sous forme de son chlorhydrate par barbotage de gaz chlorhydrique anhydre. Après filtration sur verre fritté, le chlorhydrate est repris par l'eau acidulée, la base est précipitée, lavée, séchée. Elle est ensuite recristallisée trois fois dans un mélange en parties égales de nitrobenzène et d'alcool amylique, dont 100 cm^3 conduisent à 1,5 g. d'amino-2 acridone recristallisée. Le produit ainsi obtenu fond à 300°-302°. Il est très stable à l'état solide. Son chlorhydrate, jaune, s'oxyde à la lumière plus facilement.

Les solutions alcooliques d'amino-2 acridone s'altèrent en présence d'air, plus rapidement à la lumière (et surtout à la lumière ultra-violette) qu'à l'obscurité, par oxydation photo-chimique. Néanmoins cette altération n'est pas sensible pendant le temps que durent nos mesures de fluorescence.

3° *Acétylation ; acétylamino-2 acridone.* — 2,2 g. d'amino-2 acridone pure sont dissous dans 30 cm³ d'acide acétique glacial bouillant. On ajoute 5 cm³ d'anhydride acétique. Un précipité fin d'acétylaminoacridone se forme instantanément. Pour parfaire l'acétylation, on fait bouillir pendant quelques minutes. On laisse refroidir et on filtre. Le rendement est presque quantitatif.

L'acétylaminoacridone a été recristallisée 2 fois dans la triacétylglycérine. Son point de fusion est élevé, supérieur à 350°.

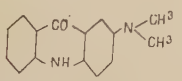
Diméthylamino-2 acridone. — 1° *Condensation ; acide* N-*diméthylamino-4' diphénylamine-2 carboxylique.* — La *p*-aminodiméthylaniline servant à la condensation est préparée par procédé classique à partir de la diméthylaniline pure sur laquelle on fait agir l'acide nitreux. La *p*-nitrosodiméthylaniline est réduite par le zinc et l'acide chlorhydrique. La *p*-aminodiméthylaniline, extraite au benzène, est distillée sous vide ($Eb_{11\ mm.} = 159°$) (F. 41°).



35 g. de *p*-aminodiméthylaniline fraîchement distillée (0,258 mol.) sont dissous dans 100 cm³ d'alcool amylique avec 50 g. (0,258 mol.) d'*o*-chlorobenzoate de potassium, en présence de 0,1 g. de poudre de cuivre. Une heure et quart d'ébullition suffit. Comme pour la préparation de l'acide amino-4' diphénylamine-2 carboxylique, la réaction se manifeste dès le début par une vive ébullition. On isole l'acide diméthylaminodiphénylamine carboxylique par les mêmes traitements que pour ce dernier. Le rendement est de 60 o/o.

Le produit brut est recristallisé 3 fois dans le chlorobenzène. P. F. = 217°.

2° *Cyclisation ; diméthylamino-2 acridone.* — Le rendement est optimum pour une durée d'1 heure et demie. La solution sulfurique de sulfate de diméthylamino-2 acridone est neutralisée par l'ammoniaque en léger excès. Le produit brut est d'une jolie couleur orangée, il est déjà très pur. Rendement de la cyclisation : 62 o/o.



La recristallisation dans l'acétate d'amyle nécessite 300 cm³ de solvant pour obtenir 2 g. de produit recristallisé. Notre produit a été soumis à deux recristallisations successives. P. F. = 292°.

BIBLIOGRAPHIE

1. Kauffmann. — *Monographie : Die Beziehungen zwischen Fluorescenz u. chem. Konstitution* (Stuttgart, 1906).
2. Titeica. — *Bull. Soc. Roum. Phys.*, 1936, **36**, nos 63-64, 69.
3. Martinet. — In : *Traité de Chimie Organique* de V. Grignard, 1936, **2**, 720.
4. Andant. — In : *Traité de Chimie Organique* de V. Grignard, 1936, **2**, 332.
5. Kehrmann. — *Ber.*, 1896, **29**, 1247.
6. Ley et Grafe, — *Z. wiss. Phot.*, 1910, **8**, 294.
7. Kauffmann. — *Monographie*, Stuttgart, 1907.
8. D. Bertrand. — *Bull. Soc. Ch.*, 1945, 1010.
9. Meyer et Conzetti. — *Ber.*, 1899, **32**, 2103.
10. Feuerstein et Kostanecki. — *Ber.*, 1898, **31**, 712.
11. Czapska. — *Bull. Int. Acad. polon.*, A, 1935, 445.
12. Graebe et Caro. — *Ber.*, 1880, **13**, 103.
13. F. Perrin. — *Ann. Phys.*, 1929 [10], **12**, 197.
14. Privault. — *C. R.*, 1927, **184**, 120.
15. J. Perrin. — *C. R.*, 1927, **184**, 1097.
16. Graebe et Lagodzinski. — *Ann.*, 1893, **276**, 50.
17. Lehmstedt. — *Ber.*, 1927, **60**, 1370.
18. Pictet et Patry. — *Ber.*, 1893, **26**, 1965.
19. Ullmann. — *Ann.*, 1907, **355**, 312 à 371.
20. Graebe et Ullmann. — *Ann.*, 1896, **291**, 15.
21. Staedel. — *Ber.*, 1894, **27**, 3362.
22. Pictet et Hubert. — *Ber.*, 1896, **29**, 1190.
23. Tanasescu. — D. R. P. 494.321 (I. G. Farben) ; *C.*, **30**, I, 3486.
24. Tanasescu. — *Bull. Soc. Ch.*, 1931 [4], **49**, 1295.
25. Tanasescu. — *Bull. Soc. Ch.*, 1933 [4], **53**, 372.
26. Tanasescu. — *Bull. Soc. Ch.*, 1936 [5], **3**, 2383.
27. Lehmstedt. — D. R. P., 581.328 (*C.*, **33**, II, 3051).
28. Lehmstedt. — *Ber.*, 1932, **65**, 834.
29. Lehmstedt. — *Ber.*, 1932, **65**, 999.
30. Lehmstedt. — *Ber.*, 1934, **67**, 336.
31. Gleu et Nitzsche. — *J. pr. Chem. N. F.*, 1939, **153**, 200.
32. S. N. Chakrabaty. *J. Ind. Chem. Soc.*, 1928, **5**, 513.
33. Hochster Farbwerke. — D. R. P. 145.189 ; Frdl. 1902, **7**, 122.
34. Lesnianski. — *Bull. Int. Acad. Polon.*, A, 1929, 81.
35. Graebe et Lagodzinski. — *Ber.*, 1892, **25**, 1734.
36. Clemo. — *J. Ch. Soc. London*, 1924, **125**, 1751.
37. Matsumura. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, **49**, 816.

38. Matsumura. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 1533.
39. Allen et McKee. — *Organic Syntheses*, 1939, **19**, 6.
40 Polaczneck. — *Rocz. Chem* , 1935, **15**, 565.
41. Kahn. — *Ann.*, 1894, **279**, 272.
42. Schiemann et Pielorski. — *Ber.*, 1929, **62**, 3040.
43. Sevarts. — *Rec. Tr. Ch. Pays-Bas*, 1914, **33**, 263.
44. W. Hensler. — *Ann.*, 1888, **243**, 222.
45. Hollemann. — *Rec. Tr. Ch. Pays-Bas*, 1906, **25**, 330.

Laboratoire de Chimie Organique Spéciale.
Service du Professeur Meybeck.
Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse.

LIVRE NOUVEAU

Macromolécules et matières plastiques, par Jacques Duclaux, 1 volume broché, 199 pages, Paris, Les Presses Universitaires de France, 1950.

Après avoir écrit autrefois un livre excellent sur les colloïdes, l'auteur traite maintenant des macromolécules et donne à penser que la notion de macromolécule est destinée à se substituer à la notion périmée de colloïde. Je ne sais si tous les physicochimistes s'accordent sur ce point, mais, ce qui est certain, c'est que l'histoire des macromolécules nous est contée et que nous y prenons un plaisir extrême. Car le sujet est présenté dans toute sa diversité avec simplicité et concision, objectivité et élégance. Le problème scientifique des macromolécules, inséparable du problème pratique des matières plastiques, est exposé avec maîtrise sous ses aspects multiples.

C'est d'abord la genèse des macromolécules suivant les deux modes essentiels de la polymérisation et de la condensation, avec mention des types principaux de composés macromoléculaires correspondants. Puis c'est l'attitude des macromolécules, soit à l'état solide, soit vis-à-vis des solvants, avec les modalités si particulières qui se manifestent par des phénomènes comme le gonflement ou la coacervation, et toute la complexité qui résulte de la coexistence de macromolécules de même nature mais de grandeurs différentes. De la détermination des masses macromoléculaires moyennes et des séparations par fractionnement, de la plasticité et des plastifiants, nous passons à des considérations de structure, avec tout l'apport des données des rayons X ou d'ordre optique. Nous suivons ensuite la réaction de polymérisation en elle-même, exemple à la fois important et spécial de réaction en chaîne, où les radicaux libres jouent un rôle indiscutable. En venant enfin aux produits industriels et à leurs applications multiples, des fibres textiles aux isolants électriques, des verres organiques aux matériaux chimiquement résistants, du collage des bois à la prothèse dentaire et à la photoélasticimétrie, l'auteur ne craint pas de décrire jusqu'aux méthodes d'usinage. Les théories ont au passage leur mot, jugées avec impartialité, passées au crible de l'esprit critique le plus fin.

G. Emschwiller.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1950, 3e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1101,. MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS. BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566), LAVAL, N° 2181. — 7-1950.

EMPLOI DES CÉTONES β-CHLOROVINYLÉES A LA SYNTHÈSE DE QUELQUES POLYÈNES ET HÉTÉROCYCLES

Par M. Marc JULIA

INTRODUCTION

Au cours de brillantes recherches effectuées dans le domaine de la vitamine A par l'école de Sir Ian Heilbron à Londres (pour une revue d'ensemble voir (1)), Jones et Weedon (33) découvrirent une nouvelle méthode de synthèse des aldéhydes α.β-éthyléniques (III). On sait que ces derniers sont accessibles, mais difficilement, par oxydation des alcools correspondants (II) (41). Ces alcools eux-mêmes s'obtiennent souvent par isomérisation des carbinols vinyliques du type (I) (exemple classique : géraniol-linalol):

$$\underset{\text{(I)}}{>C(OH)-CH=CH_2} \qquad \underset{\text{(II)}}{>C=CH-CH_2OH} \qquad \underset{\text{(III)}}{>C=CH-CHO}$$

Le principe de la nouvelle méthode est de se placer dès le début au niveau d oxydation supérieur en substituant par un chlore le carbone qui sera finalement aldéhydique. Si l'on prend un carbinol (IV) au lieu de (I), la transposition allylique donne directement l'aldéhyde (III), le composé intermédiaire étant vraisemblablement (V) :

$$\underset{\text{(IV)}}{>C(OH)-CH=CHCl} \rightarrow \left[>C=CH-CH\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right] \rightarrow \underset{\text{(III)}}{>C=CH-CHO}$$

(V)

Jones et Weedon appliquèrent leur méthode principalement à la préparation d'aldéhydes éthyléniques acétyléniques du type (VII, R' = H) :

blication périodique bimestrielle.

$$R-C\equiv C-C(CH_3)(OH)-C=CCl-R' \rightarrow R-C\equiv C-C(CH_3)=CH-CO-R'$$
(VII)

$$R-CH=CH-C(CH_3)(OH)-CH=CCl-R'$$
(VIII)
$$\rightarrow R-CH=CH-C(CH_3)=CH-CO-R' \ (?)$$
(IX)

Lorsqu'on utilise des composés éthyléniques acétyléniques dans des synthèses de polyènes il faut, à un moment ou à un autre, semi-hydrogéner la triple liaison en double liaison. Il était donc intéressant de voir si cette semi-hydrogénation pouvait se faire sur le carbinol chlorovinylique de départ, et surtout si le réarrangement des vinyl-chlorovinyl carbinols obtenus donnerait des dérivés carbonylés diéniques (VIII → IX ?). Ceci nous conduisit à étudier d'une façon générale les carbinols :

$$R-C(CH_3)(OH)-CH=CCl-R'$$

où R fut successivement un groupement acétylénique, vinylique, aliphatique saturé et aromatique, avec R′ = H ou alkyle.

Ces carbinols sont facilement accessibles par action de dérivés organo-métalliques sur les cétones β-chloro-vinyliques, elles-mêmes obtenues par une réaction de Friedel et Crafts en chimie aliphatique.

Les résultats furent les suivants :

Si R′ = H on obtient les aldéhydes dans tous les cas sauf si R est vinylique :

$$R-C(CH_3)=CH-CHO.$$

Si R′ = alkyle on n'obtient les cétones correspondantes que si R est acétylénique ou aromatique :

$$R-C(CH_3)=CH-CO-R'.$$

Dans une deuxième partie, j'ai étudié la réaction des cétones β-chlorovinyliques avec les amines primaires aromatiques. Il se forme des composés qui paraissent avoir la structure :

$$Ar-NH-\underset{|}{C}=CH-\underset{|}{C}=N-Ar,\ ClH.$$

La présence de substituants sur le noyau aromatique empêche dans certains cas la formation de ces corps.

Par action de l'acide sulfurique concentré, ces corps ont été cyclisés en bases quinoléines, ce qui constitue une nouvelle synthèse de cette famille de composés organiques.

Enfin, dans une troisième partie, j'ai étudié les cétones β.β-dichloro-vinyliques facilement accessibles par une réaction de Friedel et Crafts sur le dichloréthylène dissymétrique. Par action des alcoolates alcalins, on obtient facilement des esters β-cétoniques dont ceci constitue une nouvelle préparation.

PREMIÈRE PARTIE

CARBINOLS β-CHLOROVINYLIQUES

A. — Préparation de la chloro-4 pentène-3 one-2

Par analogie avec la chloro-4 butène-3 one-2 (I) qu'on prépare par une réaction de Friedel, soit à partir du chlorure de vinyle, soit à partir de l'acétylène (2, 3, 4), j'ai préparé la chloro-4 pentène-3 one-2 (II) à partir de chloro-2 propène ou de propyne et montré l'identité des produits obtenus par l'épreuve du mélange sur les 2.4-dinitro-phénylhydrazones :

$CH_3 - CO - CH = CH - Cl$ (I) $\qquad$ $CH_3 - CO - CH = CCl - CH_3$ (II)

Le chloro-2 propène peut s'obtenir par élimination d'HCl sur le dichloro-1.2 propane facilement accessible. Le produit obtenu, cependant, est un mélange de chloro-1 et de chloro-2 propène duquel il est difficile d'extraire le produit désiré à l'état pur (5).

Par contre, l'action du pentachlorure de phosphore sur l'acétone (6) donne, avec un rendement à vrai dire modeste, du chloro-2 propène pur. Le propyne fut préparé par élimination de deux molécules d'acide bromhydrique dans le dibromo-1.2 propane à l'aide de potasse butylique (7). Ce procédé, par sa simplicité et son économie, m'a semblé préférable au procédé à la potasse alcoolique concentrée de Mlle Chauvelier (8). Il fallait, toutefois, que l'addition du chlorure d'acétyle sur l'un ou l'autre de ces produits se fît dans le bon sens. Or, dans le cas du chlorure de vinyle, Catch, Elliot et Jones (9) ont montré que l'addition conduisait à la β.β-dichloro cétone (III) qui perd facilement HCl pour donner la cétone (I) :

$$CH_3 - CO - Cl + CH_2 = CHCl \rightarrow CH_3 - CO - CH_2 - CHCl_2 \quad (III)$$

et non pas :

$$CH_3 - CO - Cl + CHCl = CH_2 \rightarrow CH_3 - CO - CHCl - CH_2Cl.$$

Dans le cas du propyne, il était à prévoir d'après la règle de Markownikoff que l'addition de chlorure d'acétyle conduirait à la cétone (II) de même que l'addition d'alcool donne (IV) et non (V) (10) :

$CH_2 = C(CH_3) - OC_2H_5$ (IV) $\qquad$ $CH_3 - CH = CH - OC_2H_5$ (V)

Krapiwin (11) assigne la structure (VI) au produit d'addition du chlorure d'acétyle sur le propène après perte de ClH.

$$CH_3 - CH = CH - CO - CH_3 \quad (VI).$$

Dans le cas du chloro-2 propène, les deux influences se conjugueront pour donner, après perte de ClH, la cétone (II).

La structure de cette cétone (II) a été confirmée par :

1° L'identité des produits de cyclisation des semicarbazones de (II) et de l'acétylacétone.

2° Le passage de (II) à l'acétylacétone par l'intermédiaire du monodiméthylacétal (voir IIe partie).

$$CH_3 - CO - CH = CCl - CH_3 \rightarrow CH_3 - CO - CH_2 - C(OCH_3)_2 - CH_3$$
$$\rightarrow CH_3 - CO - CH_2 - CO - CH_3.$$

B. — Carbinols acétyléniques

En 1943, Jones et Mc Combie (12) découvrirent un nouveau réarrangement anionotropique. En agitant avec de l'acide sulfurique à 5 o/o le propényl éthynyl carbinol (I, R = CH_3) ils obtinrent presque quantitativement le carbinol conjugué hexène-3 yne-5 ol-2 (II, R = CH_3). Dans une série de publications (12 à 25) l'école de Sir Ian Heilbron à Londres, étudia ce réarrangement sur de nombreux carbinols et glycols acétyléniques éthyléniques et en montra la généralité :

$$(I) \quad R - CH = CH - CHOH - C \equiv CH$$
$$\rightarrow R - CHOH - CH = CH - C \equiv CH \quad (II)$$

Quelques années plus tard, Jones et Weedon (33) appliquèrent ce réarrangement à des carbinols où l'atome de carbone sur lequel vient se placer le groupe oxhydrile porte déjà un atome de chlore. Le composé intermédiaire, instable dans les conditions de l'expérience, perd de l'acide chlorhydrique pour donner un composé carbonylé, un aldéhyde dans les cas étudiés :

$$(III) \quad R - C \equiv C - C(CH_3)(OH) - CH = CHCl$$
$$\rightarrow \left[R - C \equiv C - C(CH_3) = CH - CH \begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix} \right]$$
$$\rightarrow R - C \equiv C - C(CH_3) = CH - CHO \quad (IV)$$

Ce réarrangement et les propriétés de l'aldéhyde (IV) ont été étudiés par Sir Ian Heilbron, Jones et Julia (34).

L'influence défavorable de l'atome de chlore fortement électronégatif sur le réarrangement est moins grande qu'on ne l'aurait soupçonné. En effet, l'aldéhyde (IV, R = H) est obtenu (avec un rendement de 88 o/o) en traitant le carbinol (III, R = H) par l'acide sulfurique 2N (10 o/o en poids) 48 heures à 25° ou 4 jours à 15°. Le carbinol analogue non chloré (V) requiert, pour être isomérisé en (VI) une agitation pendant 42 heures avec le même acide sulfurique à 20° (25) :

$$(V) \quad HC \equiv C - C(CH_3)OH - CH = CH_2$$
$$\rightarrow HC \equiv C - C(CH_3) = CH - CH_2OH \quad (VI)$$

Par contre, un radical alkyle à la place du chlore dans (III) a une influence fortement favorable puisque le carbinol (VII) est complètement isomérisé en (VIII) par agitation pendant 14 heures à 20° avec de l'acide sulfurique à 1 o/o (25) :

$$\text{(VII)}\quad HC\equiv C-C(CH_3)(OH)-CH=CH-CH_3 \rightarrow HC\equiv C-C(CH_3)=CH-CHOH-CH_3 \quad \text{(VIII)}$$

J'ai étudié des carbinols du type (IX). On doit s'attendre à ce que leur réarrangement soit plus facile que celui des analogues (III) :

$$\text{(IX)}\quad R-C\equiv C-C(CH_3)(OH)-CH=CCl-CH_3 \rightarrow R-C\equiv C-C(CH_3)=CH-CO-CH_3 \quad \text{(X)}$$

C'est bien ce que l'expérience a montré puisque dans le cas où R = H la cétone (X, R = H) fut obtenue avec rendement de 75 o/o en traitant le carbinol (IX, R = H) par l'acide sulfurique à 3 o/o pendant 10 heures à 18°. Il fallut secouer énergiquement le carbinol (IX, R = $n.C_5H_{11}$) avec l'acide sulfurique à 3 o/o pendant 20 heures à la température ordinaire à cause de son insolubilité, mais le rendement en cétone (X, R = $n.C_5H_{11}$) fut de 80 o/o.

Ces cétones peuvent être distillées sans décomposition notable sous des pressions très réduites, mais elles s'oxydent et se colorent rapidement pour donner des masses noires et visqueuses. Fraîchement distillées, elles se présentent sous l'aspect de liquides légèrement jaunes, d'indice élevé. Leurs spectres d'absorption dans l'ultra-violet sont analogues à ceux des aldéhydes (IV) de Jones et Weedon (voir tableau) confirmant ainsi leurs structures.

			Semi-carbazone		2.4-dinitro-phényl-hydrazone	
	$\lambda_{max.}$ mμ	ε_{max}	$\lambda_{max.}$ mμ	$\varepsilon_{max.}$	$\lambda_{max.}$ mμ	$\varepsilon_{max.}$
$HC\equiv C-C(CH_3)=CH-CHO$ (33) . .	261,5	12 500	292	32 500	385	33 500
$HC\equiv C-CH=CH-CO-CH_3$ (31) . .	255	11 500			378	30 000
$HC\equiv C-C(CH_3)=CH-CO-CH_3$ . .	256	8 700			390	24 500
$nC_3H_7-C\equiv C-C(CH_3)=CH-CHO$ (33) .	270 276	14 000 14 000	295 306	35 000 31 000	390	32 000
$nC_5H_{11}-C\equiv C-C(CH_3)=CH-CO-CH_3$	269	9 500	289	37 000	394	29 000
$CH_2=CH-C(CH_3)=CH-CHO$ . . .					260 302 390	12 500 10 500 30 000
$CH_2=CH-C(CH_3)=CH-CO-CH_3$ . .					392	21 000
$CH_3-CH=C(CH_3)-CH=CH-CHO$ (26)					392	42 000

Pour une revue générale des spectres ultraviolets des 2.4-dinitrophénylhydrazones voir (27).

Elles donnent facilement des dérivés cristallisés de la fonction cétone qui présentent, eux aussi, une forte absorption dans l'ultra-violet.

A ce propos, mentionnons que les 2.4-dinitrophénylhydrazones peuvent être obtenues directement à partir des carbinols de départ. Lorsqu'on dissout un de ces carbinols dans le réactif 2.4-dinitrophénylhydrazine fortement acide (voir au début de la partie expérimentale la préparation de ce réactif), on constate, au bout de quelques instants, la séparation du dérivé de la cétone. Un léger chauffage accélère encore la réaction.

Le réactif semicarbazide, par contre (voir partie expérimentale), n'étant pas acide, ne donne pas de dérivé à partir des carbinols (IX). Cette méthode permet donc de préparer, avec des rendements raisonnables, des cétones éthyléniques-acétyléniques telles que (X). Jusqu'alors le meilleur moyen de préparer celles-ci était de condenser l'acétylène avec des cétones α.β-éthyléniques, de réarranger le carbinol obtenu et d'oxyder le carbinol conjugué par l'acide chromique dans l'acétone (31). Le rendement de la première opération est cependant quelquefois médiocre : pour l'éthylidène acétone qui conduirait finalement à (X, R = H). Cymerman, Heilbron et Jones (25) indiquent 38 o/o. Signalons, toutefois, que tout récemment Oroshnik et Mebane (28) obtinrent de très bons rendements en utilisant les acétylures de lithium ou de calcium. L'oxydation de $HC \equiv C - CH = CH - CHOH - CH_3$ par exemple, en cétone, se fait avec un rendement de 50 o/o (31).

C. — Carbinols vinyliques

Les carbinols divinyliques du type (I) facilement accessibles par

$$(I)\quad R_1 - CH = CH - C(CH_3)(OH) - CH = CH - R_2 \rightarrow R_1 - CH = CH - C(CH_3) = CH - CHOH - R_2 \quad (II)$$

semihydrogénation de la triple liaison dans un carbinol acétyléniqueéthylénique, se réarrangent sous l'influence des acides dilués encore plus facilement que les carbinols acétyléniques éthyléniques de départ, ce qui s'explique par la grande contribution en électrons qu'apporte au système une double liaison (23). On obtient des carbinols diéniques du type (II).

Il semblait intéressant d'étudier ce qui se passerait si, dans un tel carbinol-divinylique, un des carbones en β de la fonction alcool portait un atome de chlore comme dans le composé (III) :

$$(III)\quad \underset{1}{CH_2} = \underset{2}{CH} - \underset{3}{C(CH_3)(OH)} - \underset{4}{CH} = \underset{5}{CCl} - R$$

$$\overset{a}{\nearrow} CH_2 = CH - C(CH_3) = CH - CO - R \quad (IV)$$

$$\overset{b}{\searrow} HO - CH_2 - CH = C(CH_3) - CH = CCl - R \quad (V)$$

Ces carbinols furent préparés par semihydrogénation de la triple liaison dans les carbinols acétyléniques précédents. Le groupement chloro-vinylique n'est pas altéré dans l'opération.

Formellement, le réarrangement anionotropique d'un tel carbinol est possible de deux façons :

a) L'hydroxyle migre sur le carbone C_3 qui porte déjà le chlore et, d'une façon analogue à ce qui se passait précédemment, on obtient un composé carbonylé ne contenant plus de chlore et présentant deux doubles liaisons conjuguées avec le carbonyle (IV).

b) L'hydroxyle migre sur le carbone C_1 et on obtient un alcool primaire avec deux doubles liaisons conjuguées, contenant toujours l'atome de chlore (V).

Si l'on considère ce qui se passe pendant le réarrangement, il faut d'abord admettre qu'un anion OH (—) se sépare du reste de la molécule laissant une charge positive sur le carbone C_3. Cette charge se répartit alors sur tout le système des cinq atomes de carbone, inégalement d'ailleurs.

On peut représenter ceci dans le symbolisme des ions multipolaires (35) en admettant qu'il se forme l'ion (VI) :

$$\overset{+}{C}H_2 - \overset{-}{C}H - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{+}{\underset{|}{C}}} - \overset{-}{C}H - \overset{+}{C}Cl - R \quad \text{(VI)}$$

Il faut cependant admettre, ce qui paraît raisonnable, que les signes (+) et (—), dans la mesure où ils représentent des charges, représentent des charges inégales. L'anion OH (—) revenant dans le système pour redonner un composé électriquement neutre pourra alors choisir entre trois positions. S'il revient sur C_3 on retrouvera le produit de départ, s'il vient sur C_2 on aura la cétone (IV) et s'il vient sur C_1 on aura le carbinol (V). On peut, dès maintenant, prévoir que la présence sur C_5 de l'atome de chlore qui attire fortement les électrons et a un empêchement stérique notable ne favorisera pas la fixation de l'ion oxhydrile sur cet atome de carbone. Par contre, une fois que l'oxhydrile sera sur C_3 (s'il y vient jamais) le départ irréversible d'une molécule de ClH exclura tout réarrangement ultérieur. De plus, dans le cas où $R = CH_3$ il faut tenir compte de l'influence nettement favorable du groupe méthyle en bout de chaîne (voir plus haut).

Pratiquement, pour les deux carbinols étudiés (III, $R = H$ et $R = CH_3$) dans les conditions habituelles du réarrangement (agitation avec de l'acide sulfurique dilué à la température ordinaire), j'ai constaté la formation des alcools primaires (V), liquides facilement oxydables dont la structure a été confirmée par :

1° leurs points d'ébullition plus élevés que ceux des carbinols de départ (III) ;

2° leurs indices de réfraction nettement plus élevés à cause de la conjugaison ;

3° la présence de chlore ;

4° leurs spectres d'absorption ultra-violets dont les caractéristiques ainsi que celles des produits de comparaison sont données dans le tableau ci-dessous ;

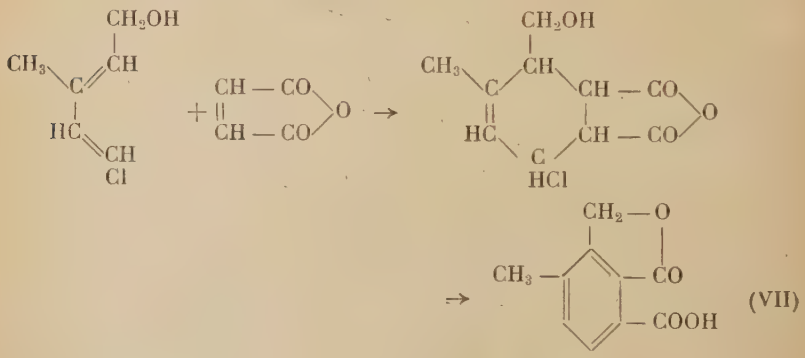
5° l'impossibilité constatée d'obtenir des dérivés d'une fonction carbonyle (semi-carbazone, 2.4-dinitrophénylhydrazone) ;

6° l'obtention facile de dérivés de la fonction alcool primaire : 3.5-dinitrobenzoate cristallisé qui présente le même maximum d'absorption dans l'ultra-violet que le carbinol dont il provient :

	λ_{max} mμ	ε_{max}
$CH_2OH-CH=C(CH_3)-CH=CHCl$ . . .	237	14 000 (1)
3.5-dinitrobenzoate	236	45 500
$CH_2OH-CH=C(CH_3)-CH=CCl-CH_3$.	230	31 000
$CH_2OH-CH=CH-CH=CH_2$ (23) . . .	223	25 000
$CH_2OH-C(CH_3)=CH-CH=CH_2$ (23, 30).	228,5	25 500
$CH_3-CH=CH-CH=CH-CHO$ (29) . .	270	26 500

7° les analyses des carbinols ou de leurs dérivés cristallisés ;

8° dans le cas de (V, R = H) l'obtention d'un dérivé d'addition avec l'anhydride maléique :



(VII)

Les propriétés du produit obtenu s'accordent bien avec la structure (VII) : analyse, absence de chlore, absence d'absorption dans l'ultra-violet, solubilité dans les alcalis dilués froids. Il est raisonnable d'admettre que le produit d'addition primaire perd de l'acide chlorhydrique et s'aromatise dans les conditions de la réaction. La

(1) Ce produit s'altère rapidement, ce qui explique peut-être la faible valeur de ε.

formation du cycle lactonique a déjà été observée sur des composés analogues (23).

On a rassemblé, ci-dessous, les résultats relatifs au réarrangement d'un certain nombre de carbinols divinyliques :

$$\underset{\text{(VIII)}}{CH_2=CH-CH(OH)-CH=CH_2} \rightarrow \underset{\text{(IX) (23)}}{CH_2=CH-CH=CH-CH_2OH}$$
$$H_2SO_4,\ 1\ o/o,\ 24\ \text{heures.}$$

$$\text{(XI)}\quad CH_2=CH-C(CH_3)(OH)-CH=CH-CH_3 \rightarrow \underset{\text{(XII) (25)}}{CH_2=CH-C(CH_3)=CH-CHOH-CH_3}$$
$$H_2SO_4,\ 0{,}5\ o/o,\ 25\ \text{minutes.}$$

$$\text{(XIII)}\quad CH_2=CH-C(CH_3)(OH)-CH=CH-Cl \rightarrow \underset{\text{(XIV)}}{CH_2OH-CH=C(CH_3)-CH=CH-Cl}$$
$$H_2SO_4,\ 2{,}5\ o/o\ \text{(homogène)},\ 24\ \text{heures.}$$

$$\text{(XV)}\quad CH_2=CH-C(CH_3)(OH)-CH=CCl-CH_3 \rightarrow \underset{\text{(XVI)}}{CH_2OH-CH=C(CH_3)-CH=CCl-CH_3}$$
$$H_2SO_4,\ 3\ o/o,\ 5\ \text{heures.}$$

$$\text{(XVII)}\quad CH_2=CH-C(CH_3)(OH)-CH=CH-OC_2H_5 \rightarrow \underset{\text{(XVIII) (36, voir aussi 37)}}{CH_2=CH-C(CH_3)=CH-CHO}$$
$$H_2SO_4,\ 5\ o/o,\ 1\ \text{minute.}$$

La comparaison des comportements des carbinols (VIII) (XI) et (XIII) montre nettement l'influence favorable de l'alkyle et celle défavorable du chlore dans de tels réarrangements.

Lorsque l'oxhydrile peut, pour ainsi dire, choisir entre un groupe vinyle et un groupe propényle (carbinol XI) il va du côté du propényle. Par contre, lorsque le choix se présente entre un vinyle et un β-chlorovinyle (carbinol XIII) le réarrangement se fait du côté du vinyle et d'ailleurs plus difficilement. Dans le cas du carbinol (XV) les deux influences se superposent et celle du chlore est prépondérante.

Il est intéressant de rapprocher également le carbinol (XVII) qui donne très facilement l'aldéhyde (XVIII). Mais l'analogie est peut-être purement formelle car le passage de (XVII) à (XVIII) n'est peut-être pas, à proprement parler, un réarrangement mais une hydrolyse de la fonction éther vinylique suivie d'une déshydratation, le composé intermédiaire étant (XIX) :

$$\text{(XIX)}\quad CH_2=CH-C(CH_3)(OH)-CH_2-CHO.$$

Par analogie avec ce qui a été signalé plus haut à propos de l'obtention directe de dérivés du carbonyle à partir des carbinols acétyléniques chlorovinylés, il était intéressant d'examiner le comportement des carbinols (III) en présence du sulfate de 2.4-dinitrophénylhydrazine. Lorsqu'on dissout l'un de ces carbinols (III, $R=H$ ou $R=CH_3$) dans ce réactif, on constate bientôt l'apparition d'une coloration rouge foncé et la séparation d'un produit cristallisé pourpre.

Les analyses et les propriétés de ces composés indiquent qu'il s'agit des 2.4-dinitrophénylhydrazones de (IV, R = H et R = CH_3). Les spectres d'absorption ultra-violets de ces dérivés présentent un maximum très intense vers 390 mμ, ce qui correspond à un carbonyle et deux doubles liaisons conjuguées (voir tableau p. 599). Dans le cas de (IV, R = H) l'identification directe fut d'ailleurs possible. En effet, cet aldéhyde a été préparé par Sir Ian Heilbron, Jones et Julia (34), par la suite de réactions suivante :

$$\left\{\begin{array}{l} HC\equiv C-C(CH_3)(OH)-CH=CHCl \rightarrow HC\equiv C-C(CH_3)=CH-CHO \\ \qquad\qquad \rightarrow HC\equiv C-C(CH_3)=CH-CH(OC_2H_5)_2 \\ \qquad\qquad \rightarrow H_2C=CH-C(CH_3)=CH-CH(OC_2H_5)_2 \rightarrow (IV,\ R=H) \end{array}\right.$$

La comparaison des 2.4-dinitrophénylhydrazones et l'épreuve du mélange montrèrent l'identité de ces composés.

Théoriquement, il apparaît donc possible de passer des carbinols (III) aux composés carbonylés (IV) puisqu'on peut, dans certaines conditions, régénérer ceux-ci à partir de leurs 2.4-dinitrophénylhydrazones (38). Pratiquement, toutefois, cette méthode n'est pas très commode.

La formation de dérivés de (IV) à partir des carbinols (III) est assez curieuse. Il faut bien admettre que l'oxhydrile a, cette fois, migré sur le carbone (5). Les conditions de l'expérience étaient : solution homogène du carbinol (III) dans le méthanol avec du sulfate de 2.4-dinitrophénylhydrazine et de l'acide sulfurique concentré en excès. Or, Sir Ian Heilbron, Jones et Weedon (22) ont constaté que les carbinols éthyléniques acétyléniques, traités par l'acide sulfurique concentré en solution alcoolique donnent les éthers des éthynylvinylcarbinols conjugués :

$$CH_3-CH=CH-CHOH-C\equiv CH \rightarrow CH_3-CHOR-CH=CH-C\equiv CH.$$

Sir Ian Heilbron, Jones, Mc Combie et Weedon (24) ont observé le même phénomène dans le cas du propénylvinylcarbinol. D'autre part, le groupe méthoxyle ne se comporte pas toujours comme le groupe oxhydrile dans les réarrangements anionotropiques (39).

Pour déterminer dans quelle mesure la base organique était responsable du phénomène observé le carbinol fut traité dans des conditions analogues par une solution méthanolique d'acide sulfurique concentré.

Le produit obtenu en petite quantité ne donna pas de dérivés du carbonyle ni d'une fonction alcool. Son spectre ultra-violet présente un maximum à 240 mμ; ε = 9 000, ce qui paraît justifier l'attribution de la structure :

$$CH_3-O-CH_2-CH=C(CH_3)-CH=CCl-CH_3.$$

Il faut donc admettre que la 2.4-dinitrophénylhydrazine joue un rôle essentiel et qu'il se produit une véritable réaction.

D. — Carbinols alkylés ou arylés

Après avoir étudié le réarrangement anionotropique du système (I) dans les cas où R est un groupement acétylénique ou éthylénique, il

$$(I)\quad R - C(CH_3)(OH) - CH = CCl - R'$$

était intéressant, pour compléter la série, d'étudier les cas où R est un alkyle ou un aryle.

Jones et Weedon (33) étudièrent le cas du diméthyl β-chlorovinylcarbinol (II) pour voir si l'élimination irréversible d'acide chlorhydrique dans le produit d'isomérisation (III) ne permettrait pas de

$$(II)\quad (CH_3)_2C(OH) - CH = CHCl \rightleftarrows [(CH_3)_2C = CH - CHCl(OH)] \quad (III)$$
$$\rightarrow (CH_3)_2C = CH - CHO \quad (IV)$$

transformer complètement ce carbinol (II) en aldéhyde α.β-éthylénique. En le traitant par l'acide sulfurique à 10 o/o à la température ordinaire, ils obtinrent un produit brut à partir duquel ils isolèrent la semi-carbazone et la 2.4-dinitrophénylhydrazone de l'aldéhyde β-méthylcrotonique (Rendement 30 o/o calculé sur les dérivés).

Avec l'accord du Professeur Jones de Manchester que je tiens à remercier ici, j'ai repris cette expérience et isolé l'aldéhyde β-méthylcrotonique avec un rendement de 70 o/o. J'ai également préparé cet aldéhyde d'après le schéma suivant :

$$(CH_3)_2C(OH) - C \equiv CH \rightarrow (CH_3)_2C(OH) - CH = CH_2$$
$$(V)$$
$$\rightarrow (CH_3)_2C = CH - CH_2 - O - CO - CH_3$$
$$\rightarrow (CH_3)_2C = CH - CH_2OH \rightarrow (CH_3)_2C = CH - CHO.$$
$$(VI) \qquad (IV)$$

La semi-hydrogénation du méthylbutynol au moyen de palladium sur carbonate de calcium donne le diméthylvinylcarbinol (V) que l'on isomérise en carbinol (VI) par l'intermédiaire de l'acétate (40). L'oxydation chromique d'après Delaby (41) donne l'aldéhyde (IV) dont les dérivés furent trouvés identiques à ceux de l'aldéhyde obtenu plus haut. La première méthode apparaît, incomparablement, plus simple et donne de meilleurs rendements.

J'ai également appliqué cette méthode au cas où R est un radical phényle. Le carbinol (VII) fut obtenu facilement par action du bromure de phénylmagnésium sur la méthyl β-chlorovinylcétone. Il est

$$C_6H_5 - C(CH_3)(OH) - CH = CHCl \rightarrow C_6H_5 - C(CH_3) = CH - CHO$$
$$(VII) \qquad (VIII)$$

d'ailleurs remarquablement instable et noircit en perdant de l'eau en 24 heures à la température ordinaire. Il fut réarrangé en solution

homogène hydroalcoolique par l'acide sulfurique, et l'aldéhyde β-méthyl cinnamique (VIII) fut obtenu avec un rendement d'environ 50 o/o. Alors que l'isomère α (IX) a été préparé depuis longtemps,

$$(IX)\quad C_6H_5 - CH = C(CH_3) - CHO$$

par action du benzaldéhyde sur l'aldéhyde propionique, l'aldéhyde β-méthyl cinnamique n'a été préparé que récemment par Arens et Van Dorp (37) par leur élégante méthode à l'éthoxyacétylène schématisée comme suit :

$$C_6H_5 - CO - CH_3 + BrMg - C \equiv C - OC_2H_5 \rightarrow C_6H_5 - C(CH_3)(OH) - C \equiv C - OC_2H_5$$

Dans l'acétate d'éthyle $\xrightarrow[CaCO_3]{Pd} C_6H_5 - C(CH_3)(OH) - CH = CH - OC_2H_5 \xrightarrow[dilués]{acides}$ (VIII)

Les deux méthodes donnent un produit dont la semi-carbazone fond à 207°-208°. Comme l'éthoxy-acétylène n'est pas très facile à préparer (42) la méthode à la chlorovinylcétone paraît, dans ce cas, préférable. Mentionnons qu'ici encore, l'action du sulfate de 2.4-dinitrophénylhydrazine sur les carbinols (II) et (VII) donne en quelques instants les dérivés des aldéhydes (IV) et (VIII). Le dérivé de l'aldéhyde (VIII) présente un maximum d'absorption très intense à 392 mμ (ε = 37.000), qui correspond bien au dérivé d'un carbonyle conjugué avec un reste styryle.

Le même carbinol (VII) fut également préparé par une voie légèrement différente. Panizzi (43) a récemment montré qu'on peut obtenir des chlorovinylcétones par action du chlorure de thionyle sur les hydroxyméthylènecétones. Il prépara ainsi la phényl β-chlorovinyle cétone (X) à partir de l'acétophénone :

$$C_6H_5 - CO - CH_3 \rightarrow C_6H_5 - CO - CH = CHOH \rightarrow C_6H_5 - CO - CH = CHCl \quad (X).$$

En faisant agir le bromure de méthylmagnésium sur la cétone (X) on obtient le carbinol (VII) qui fut également transformé en aldéhyde β-méthylcinnamique. Cette méthode est, dans ce cas particulier, équivalente à la méthode de l'éthoxyacétylène pour passer de la cétone à l'aldéhyde suivants :

$$R - CO - CH_3 \rightarrow R - C(CH_3) = CH - CHO.$$

Les carbinols (I) où R' est un méthyle furent également étudiés et se comportèrent d'une façon quelque peu différente. Si la nature tertiaire du carbinol (V) accroît considérablement la mobilité du système en favorisant la formation de l'alcool primaire (VI) on doit s'attendre

à ce que la substitution d'un atome d'hydrogène par un alkyle sur le troisième carbone du triplet allylique agisse en sens inverse :

$$(CH_3)_2C(OH) - CH = CH - CH_3 \rightleftarrows (CH_3)_2C = CH - CHOH - CH_3.$$

En extrapolant au cas d'une double substitution à chaque extrémité du système on voit, en effet, que le carbinol (XI) n'aurait aucune

$$\text{(XI)} \quad (CH_3)_2C(OH) - CH = C(CH_3)_2 \rightleftarrows (CH_3)_2C = CH - C(OH)(CH_3)_2 \quad \text{(XII)}$$

raison de se réarranger en (XII) puisque (XI) et (XII) sont identiques. De plus, la substitution diminue considérablement la solubilité dans l'acide sulfurique dilué, ce qui ne favorise pas le réarrangement. Le départ irréversible de ClH permettrait toutefois d'espérer la formation de cétones α.β-éthyléniques. J'ai donc étudié les carbinols (XIII, XIV et XV) dans les mêmes conditions que précédemment. Dans aucun

$$\begin{aligned}
\text{(XIII)} \quad & (CH_3)_2C(OH) - CH = CCl - CH_3 \\
\text{(XIV)} \quad & C_2H_5 - C(CH_3)(OH) - CH = CCl - CH_3 \\
\text{(XV)} \quad & C_6H_5 - CH_2 - C(CH_3)(OH) - CH = CCl - CH_3 \\
\text{(XVI)} \quad & (CH_3)_2C = CH - CO - CH_3 \\
\text{(XVII)} \quad & C_2H_5 - C(CH_3) = CH - CO - CH_3.
\end{aligned}$$

de ces cas, je n'ai pu isoler de dérivé carbonylé. En augmentant la concentration de l'acide minéral ou en chauffant, j'ai seulement diminué la quantité de carbinol récupéré.

On sait que la substitution du groupe oxhydrile par un halogène augmente la mobilité du système (44, 45). Jones et Weedon (33) ont obtenu ainsi, à partir de (XVIII) des dérivés dichlorés tels que (XIX) :

$$\begin{aligned}
\text{(XVIII)} \quad & R - C \equiv C - C(CH_3)(OH) - CH = CHCl \\
& \rightarrow R - C \equiv C - C(CH_3) = CH - CHCl_2 \quad \text{(XIX)}.
\end{aligned}$$

J'ai donc, comme ces auteurs, agité le carbinol (XIV) avec de l'acide chlorhydrique concentré mais, en isolant le produit de la réaction, je n'ai obtenu qu'un liquide d'indice élevé noircissant à l'air en quelques minutes dont l'analyse correspond à peu près à un hydrocarbure chloré diéthylénique qui se serait formé par perte de ClH à partir du dérivé dichloré intermédiaire de structure

$$C_2H_5 - C(CH_3)Cl - CH = CCl - CH_3$$
$$\text{ou} \quad C_2H_5 - C(CH_3) = CH - CCl_2 - CH_3$$

L'action de l'acide sulfurique concentré dans le méthanol ne donna pas non plus de produit cétonique.

Par contre, lorsqu'on dissout un des carbinols précédents (XIII) ou (XIV) dans la solution acide de sulfate de 2.4-dinitrophénylhydrazine on obtient, presqu'immédiatement, le dérivé de la cétone correspondante (XVI) ou (XVII). Le carbinol (XV) donne seulement une huile

rouge foncé. Ici encore, la présence de 2.4-dinitrophénylhydrazine est déterminante.

Finalement, le carbinol (XX) fut préparé pour voir si le groupe

$$\underset{\text{(XX)}}{C_6H_5 - C(CH_3)(OH) - CH = CCl - CH_3} \qquad \underset{\text{(XXI)}}{C_6H_5 - C(CH_3) = CH - CO - CH_3}$$

phényle aurait une influence plus favorable sur le réarrangement. Ce carbinol, très instable comme son homologue inférieur (VII), fut traité par l'acide sulfurique dilué en solution homogène hydroalcoolique, donna facilement la β-méthylbenzalacétone (XXI) d'odeur agréable. Ce corps avait été récemment préparé par Lee Irvin Smith et Howard (46) en pyrolysant le composé d'addition du diazométhane sur la benzalacétone. Les structures de ces produits ont été confirmées par l'examen spectrographique des dérivés cristallisés (semi-carbazone et 2.4-dinitrophénylhydrazone).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le réactif 2-4-dinitrophénylhydrazine s'obtient en ajoutant goutte à goutte de l'acide sulfurique concentré à une suspension de la base dans le méthanol jusqu'à dissolution. Pour préparer le réactif semicarbazide on prépare des solutions bouillantes de chlorhydrate de semicarbazide dans son poids d'eau, et d'acétate de potassium anhydre dans quatre fois son poids de méthanol. On mélange les solutions bouillantes et essore après refroidissement à 0° le chlorure de potassium qui s'est séparé.

A. — Chloro-4 butène-3 one-2 (méthyl β-chlorovinyl cétone). C_4H_5OCl

$$CH_3 - CO - CH = CHCl$$

Dans un ballon à trois tubulures muni d'un bon agitateur à joint de mercure, d'un tube d'injection de gaz arrivant presque au fond du ballon et d'un tube de sortie des gaz communiquant avec une bonne hotte, on place 117 g. de chlorure d'acétyle. On refroidit alors dans l'eau glacée et ajoute lentement en agitant bien 134 g. de chlorure d'aluminium anhydre finement pulvérisé. A la fin de l'addition, le ballon contient une pâte très épaisse jaunâtre. On remplace alors le bain de glace par un bain d'eau à la température ordinaire qu'on renouvellera de temps en temps, car la réaction est exothermique. On injecte alors de l'acétylène provenant d'un cylindre, purifié par bar-

botage à travers une solution acide de sulfate de cuivre et un mélange sulfochromique et séché. Le débit de gaz doit être assez rapide — environ 1/2 litre à la minute. Le mélange réactionnel s'homogénéise peu à peu pour donner une masse jaune brunâtre qui deviendra très visqueuse et presque noire vers la fin de la réaction. Après 5 ou 6 heures, on fait tomber le contenu du ballon peu à peu sur de la glace pilée en agitant bien car la réaction est violente. Il faut opérer sous une bonne hotte car les vapeurs qui se dégagent sont extrêmement lacrymogènes et provoquent très vite de graves conjonctivites. Ces accidents sont probablement dus à des impuretés car la cétone distillée est beaucoup moins agressive. Quand tout est hydrolysé, on recueille la chlorobuténone qui s'est séparée sous forme d'une huile lourde brunâtre et extrait soigneusement la couche aqueuse à l'éther. Les fractions organiques sont réunies, lavées plusieurs fois avec un peu d'eau, et séchées sur sulfate de soude à 0° en présence d'hydroquinone et d'oxyde de magnésium. Après évaporation du solvant, sous pression réduite pour terminer, on rectifie le liquide résiduel et recueille la chlorobuténone à 40° sous 18 mm. Il n'y a presque pas de résidu. Rendement : 70 g. d'un liquide incolore, $n^{20} = 1{,}465$, qui cristallise quand on le refroidit dans la glace et fond au-dessous de la température ordinaire. Cornillot et Alquier (3) donnent Eb : 40° sous 20 mm.

Chloro-2 propène. C_3H_3Cl (6). — On fait tomber lentement de l'acétone (58 g.) sur du pentachlorure de phosphore pulvérisé (210 g.) placé dans un ballon à distiller dont le tube latéral est relié à un autre ballon refroidi dans la glace. La réaction est très vive et du gaz chlorhydrique est abondamment dégagé. On recueille le chloropropène qu'on lave avec un peu d'eau glacée, sèche sur chlorure de calcium et distille. Rendement environ 20 g. d'un liquide incolore assez lourd. Eb : 23°.

Chloro-4 pentène-3 one-2 à partir de chloro-2 propène. C_5H_7OCl :

$$CH_3 - CO - CH = CCl - CH_3$$

On opère comme pour la préparation de la méthyl β-chlorovinyl cétone avec du chlorure d'acétyle (60 g.) du chlorure d'aluminium (70 g.) et on ajoute goutte à goutte le chloro-2 propène (35 g.). On extrait la dichlorocétone intermédiaire au chloroforme et élimine ClH par entraînement à la vapeur d'eau. On extrait la cétone du distillat avec du chloroforme, sèche les extraits chloroformés sur sulfate de soude à 0° et distille soigneusement après évaporation du solvant. Dans une autre opération, on a extrait la dichlorocétone à l'éther et distillé directement. On obtient ainsi 28 g. de chloropenténone brute. Eb : 42° sous 11 mm. ; $n_D^{20} = 1{,}4641$.

La cétone se colore rapidement même à 0° en présence de traces d'hydroquinone et d'oxyde de magnésium.

Maximum d'absorption à 245 mμ ; ε = 2 750. La position de ce maximum correspond bien à une cétone α.β-éthylénique, mais la faible valeur de ε montre qu'il y a eu déjà altération considérable.

La semicarbazone fut obtenue facilement et recristallisée dans l'alcool en fines aiguilles brillantes incolores F : 163-165°.

Anal. : Tr. o/o : N, 23,7. — Calc. pour $C_6H_{10}ON_3Cl$: N, 24,0.
Maximum d'absorption à 267 mμ ; ε = 19 000.

La distance entre les maxima de ce dérivé et de la cétone est caractéristique des cétones α.β-éthyléniques (29), ce qui montre que ce produit est le dérivé normal. Dans une opération, on obtint directement le pyrazole F : 107°-108° qu'on obtient aussi à partir de l'acétylacétone (voir plus bas p. 630).

La 2.4-dinitrophénylhydrazone fut recristallisée dans le benzène : aiguilles rouge orangé F : 175°.

Anal. : Tr. o/o , N, 18,6 ; 18,5. — Calc. pour $C_{11}H_{11}O_4N_4Cl$: N, 18,75.
Maximum d'absorption à 379 mμ ; ε = 24 500.

Chloro-4 pentène-3 one-2 à partir de propyne. — Dans une chaudière en cuivre on chauffe à reflux sous un long réfrigérant de Vigreux une solution de 300 g. de potasse dans 600 g. d'alcool *n*-butylique. On laisse alors tomber lentement, dans le mélange maintenu en bonne ébullition, 300 g. de dibromo-1.2 propane. Le propyne qui s'échappe en haut du réfrigérant est séché par barbotage dans l'acide sulfurique concentré qui fixe également les traces d'alcool butylique entraîné, et injecté dans une suspension de chlorure d'aluminium pulvérisé (110 g.) dans du chlorure d'acétyle (100 g.) refroidie par un bain d'eau et agitée mécaniquement. La préparation est analogue à celle de la chlorobuténone.

On distille la cétone sous pression réduite : rendement : 58 g. d'un liquide incolore, d'odeur un peu piquante mais rappelant celle de l'acétylacétone. (Il reste dans le ballon un peu de goudron noir). Eb : 38°-40° sous 11 mm. ; $n^{17} = 1{,}4690$.

Cette cétone peut être conservée quelques jours à 0° en présence d'une trace d'hydroquinone. Elle se colore cependant assez vite. Nous n'avons pas observé la cristallisation comme dans le cas de la chloro-4 butène-3 one-2.

2.4-dinitrophénylhydrazone : aiguilles rouges (cristallisées dans le benzène) F : 175° ; pas de dépression par mélange avec le dérivé préparé plus haut.

B. — Chloro-5 méthyl-3 hexène-4 yne-1 ol-3. C_7H_9OCl

$$Na + NH_3 \rightarrow NaNH_2 + \frac{1}{2} H_2 \nearrow$$

$$HC \equiv CH + NaNH_2 \rightarrow HC \equiv C - Na + NH_3$$

$$CH \equiv C - Na + CH_3 - CO - CH = CCl - CH_3$$
$$\rightarrow HC \equiv C - C(CH_3)(ONa) - CH = CCl - CH_3$$

$$HC \equiv C - C(CH_3)(ONa) - CH = CCl - CH_3 + ClNH_4$$
$$\rightarrow NaCl + NH_3 + HC \equiv C - C(CH_3)(OH) - CH = CCl - CH_3$$

On utilise l'acétylure de sodium préparé par la méthode de Vaughn, Vogt et Nieuwland (47).

Dans un ballon de 3 l. à 3 tubulures efficacement refroidi dans un bain d'alcool — neige carbonique (1) — on agite mécaniquement 1 l. d'ammoniac liquide. On ajoute 2 g. de nitrate ferrique pulvérisé et séché. Au bout d'un instant, la solution a pris une couleur brun clair. On ajoute alors 5 g. de sodium coupé en petits morceaux et débarrassé de la couche d'hydroxyde et attend jusqu'à ce que la réaction ait démarré, ce que l'on reconnaît à ce que :

a) le dégagement d'hydrogène projette dans la partie supérieure du ballon de petites gouttelettes qui y laissent des taches miroitantes ;

b) la solution vire du bleu foncé au noir ;

c) les gaz qui s'échappent du ballon font sur la main une impression de froid à cause de la forte chaleur spécifique de l'hydrogène alors que l'ammoniac donne une impression de chaud. On ajoute alors aussi rapidement que la violence de la réaction le permet 30 g. de sodium en morceaux. Quand tout le sodium a réagi (1/4 d'heure à 1/2 heure après le début de l'addition) le liquide est noir et limpide. Si l'on continue alors à agiter, on voit bientôt apparaître dans le liquide noir une suspension d'un solide blanc qui est l'amidure de sodium. Il est cependant préférable de faire réagir aussitôt l'acétylène sur la solution homogène très réactive. On envoie alors dans la solution un vif courant d'acétylène (3 l. par minute) mêlé d'un peu d'azote. Les gaz proviennent de cylindres du commerce et sont séchés par barbotage à travers de l'acide sulfurique concentré ce qui permet, en même temps, d'apprécier les débits. Le contenu du ballon devient assez rapidement gris clair, puis redevient peu à peu (1/2 heure environ) noir. On a une solution d'acétylure de sodium. On ajoute alors très lentement, une solution de chloropentènone (60 g.) dans deux fois son volume d'éther sec (l'addition dure environ 4 heures). Après encore 1 heure d'agitation, on ajoute avec précaution 80 g. de chlorure d'ammonium pulvérisé pour décomposer le complexe sodé ; on agite encore 1 heure et laisse l'ammoniac s'évaporer dans un lent courant

(1) Il faut environ 10 à 12 kg. de neige carbonique pour une telle opération.

d'azote. Le lendemain, on épuise à l'éther le solide résiduel, le dissout ensuite dans l'eau, filtre les goudrons et extrait la solution à l'éther. Les solutions éthérées sont réunies, lavées à l'eau, séchées sur sulfate de soude et évaporées. On distille rapidement pour séparer le carbinol de produits résineux bruns et le rectifie ensuite sous un bon vide. On obtient ainsi 25 g. d'un liquide incolore à odeur forte, pas désagréable. Eb : 40° sous 0,8 mm. ; $n_D^{20} = 1{,}4840$; $n_D^{16} = 1{,}4860$.

Anal. : Tr. o/o : C, 58,45 ; H, 6,65. — Calc. pour C_7H_9OCl : C, 58,15 ; H, 6,25.

Méthyl-3 hexène-3 yne-1 one-5. C_7H_8O :

$$CH \equiv C - C(CH_3) = CH - CO - CH_3$$

On ajoute 5 g. de chloro-5 méthyl-3 hexène-4 yne-1 ol-3 à 300 cm³ d'acide sulfurique à 3 o/o (en poids) et abandonne le mélange à la température ordinaire (environ 18°) dans l'obscurité en présence d'un peu d'hydroquinone et sous une atmosphère d'azote. Au bout de quelque temps, on constate la dissolution puis, après quelques heures, la solution jaunit fortement et se trouble. Vers la fin de l'opération, et surtout si l'on attend plus longtemps, on constate la séparation d'une certaine quantité d'une résine brunâtre qui est d'ailleurs soluble dans l'éther. Après 10 heures, on extrait à l'éther le produit organique, lave la solution éthérée à l'eau, et sèche sur sulfate de soude. Après évaporation de l'éther, la rectification du résidu donne la méthyl-3 hexène-3 yne-1 one-5 (2,7 g.) (75 o/o) : liquide très légèrement jaune brunissant rapidement à l'air et à la lumière. Eb : 48°-50° sous 3,7 mm. ; $n_D^{18} = 1{,}4920$. Maximum d'absorption à 256 mμ ; $\varepsilon = 8\,700$.

La 2.4-dinitrophénylhydrazone, obtenue facilement, fut recristallisée dans l'acétate d'éthyle : cristaux rouges, F : 165° (noircit déjà vers 150°). Le même dérivé fut obtenu par action du sulfate de 2.4-dinitrophénylhydrazine sur le carbinol lui-même :

Anal. : Tr. o/o : N, 19,3. — Calc. pour $C_{13}H_{12}O_4N_4$: N, 19,45.
Maximum d'absorption à 390 mμ ; $\varepsilon = 24\,500$.

Avec l'acétate de semicarbazide, la réaction est complexe. Il se forme lentement un produit solide blanc, peu soluble même à chaud dans les solvants, sauf dans l'eau, fondant vers 265°. Bowden, Heilbron, Jones et Weedon (31) ont fait remarquer les réactions anormales des cétones acétyléniques avec ce réactif. Le produit obtenu est un mélange de semicarbazido-semicarbazone et de produits de cyclisation.

Chloro-2 méthyl-4 undécène-2 yne-5 ol-4. $C_{12}H_{19}OCl$:

$$n.C_5H_{11} - C \equiv C - C(CH_3)(OH) - CH = CCl - CH_3$$

On prépare une solution de bromure d'éthylmagnésium à partir de 9 g. de magnésium et 41 g. de bromure d'éthyle dans l'éther (200 cm³). On ajoute alors lentement une solution de 36 g. d'heptyne-1 dans 100 cm³ d'éther sec en agitant vivement à 0°. On fait bouillir 2 h. 1/2 à reflux pour compléter la formation du magnésien acétylénique. L'éthane se dégage. On refroidit alors dans la glace et ajoute lentement, en agitant bien, une solution de chloropentènone (40 g.) dans l'éther sec (100 cm³). Le complexe magnésien se sépare sous la forme d'une poudre jaunâtre. Après encore 1 heure d'agitation à la température ordinaire, on refroidit de nouveau à 0° et décompose le complexe en ajoutant lentement une solution aqueuse saturée glacée de chlorure d'ammonium. On sépare la couche éthérée, extrait à l'éther la couche aqueuse, lave les solutions éthérées à l'eau, les sèche sur sulfate de soude et évapore le solvant. En distillant le résidu dans un bon vide, tout passe vers 80°-100° sous 0,2 mm. On rectifie alors pour obtenir le chloro-2 méthyl-4 undécène-2 yne-5 ol-4 pur (43,5 g.), liquide incolore ou très légèrement jaune. Eb : 82° sous 0,19 mm. ; 88° sous 0,3 mm. ; $n_D^{17} = 1,4843$.

Anal. : Tr. o/o : C, 66,6 ; H, 9,0 ; Cl, 15,6. — Calc. pour $C_{12}H_{19}OCl$: C, 67,15 ; H, 8,9 ; Cl, 16,5.

M. Sabetay a bien voulu examiner ce composé du point de vue olfactif et décrit son odeur comme « forte, véreuse, écœurante, verte et fruitée à la fois ».

Méthyl-4 undécène-3 yne-5 one-2. $C_{12}H_{18}O$:

$$n.C_5H_{11} - C \equiv C - C(CH_3) = CH - CO - CH_3$$

On agite énergiquement sur la machine à secouer à la température ordinaire dans une atmosphère d'azote en présence d'une trace d'hydroquinone, 4 g. de chloro-2 méthyl-4 undécène-2 yne-5 ol-4 avec 350 cm³ d'acide sulfurique à 3 o/o (en poids) pendant 20 heures. On extrait ensuite à l'éther le produit organique, lave la solution éthérée à l'eau, sèche et évapore le solvant. La distillation sous pression réduite du résidu donne la méthyl-4 undécène-3 yne-5 one-2 (2,7 g.) (80 o/o) ; liquide jaune, noircissant rapidement : Eb : 100°-102° sous 2,8 mm. ; $n_D^{19} = 1,4935$. Maximum d'absorption à 269 mμ ; $\varepsilon = 9\,500$.

La semicarbazone fut obtenue facilement en traitant la cétone par l'acétate de semicarbazide dans le méthanol à 80 o/o et fut recristallisée dans l'alcool aqueux. Elle se présente sous forme de brillantes aiguilles incolores F : 102°.

Anal. : Tr. o/o : C, 66,35 ; 66,20 ; H, 9,2 ; 9,1 ; N, 17,3 ; 17,3. — Calc. pour $C_{13}H_{21}ON_3$: C, 66,35 ; H, 9,0 ; N, 17,85.

Maximum d'absorption à 289 mμ ; $\varepsilon = 37\,000$.

La 2.4-dinitrophénylhydrazone fut recristallisée dans le mélange acétate d'éthyle-méthanol : aiguilles rouge rubis, F : 90°.

Anal. : Tr. o/o : N, 15,4 ; Cal. pour $C_{18}H_{22}O_4N_4$: N, 15,65.
Maximum d'absorption à 394 mμ : $\varepsilon = 29\,000$.

La même dinitrophénylhydrazone fut obtenue en traitant directement le carbinol par le « sulfate de 2.4-dinitrophénylhydrazine ».

Chloro-1 méthyl-3 pentène-1 yne-4 ol-3 (34). C_6H_8OCl :

$$HC \equiv HC - C(CH_3)(OH) - CH = CHCl$$

On opère exactement comme pour le chloro-2 méthyl-4 hexène-2 yne-5 ol-4. Dans un ballon de 5 l. on prépare une solution d'acétylure de sodium à partir de 135 g. de sodium dans 2,5 l. d'ammoniac liquide. On ajoute alors très lentement (l'addition dure 6 heures) une solution de méthyl β-chlorovinyl cétone dans deux fois son volume d'éther sec et on agite toute la nuit en refroidissant à moins 30° dans un lent courant d'acétylène et d'azote. On ajoute ensuite avec précaution 380 g. de chlorure d'ammonium pulvérisé, agite encore 1 heure et laisse enfin l'ammoniac s'évaporer dans un lent courant d'azote. On extrait le produit de la réaction comme précédemment et obtient par distillation sous pression réduite le carbinol désiré ; liquide incolore. Rendement 150 g. (55 o/o). Eb : 68° sous 16 mm ; $n_D^{20} = 1,4780$.

Jones et Weedon (33) donnent Eb : 75° sous 20 mm. ; 64° sous 12 mm. ; $n_D^{18} = 1,4785$.

Le carbinol obtenu est d'ailleurs un mélange d'isomères car on observe au cours de la distillation une légère variation continue du point d'ébullition et de l'indice. Les constantes indiquées sont celles d'une fraction moyenne. L'isomérie est probablement géométrique et due à la présence du chlore.

C. — Chloro-2 méthyl-4 hexadiène-2.5 ol-4. $C_7H_{11}OCl$.

$$CH_2 = CH - C(CH_3)(OH) - CH = CCl - CH_3.$$

On agite dans une atmosphère d'hydrogène une solution de chloro-2 méthyl-4 hexène-2 yne-5 ol-4 (4,7 g.), fraîchement distillé dans l'acétate de méthyle (30 cm³) en presence de catalyseur au palladium sur carbonate de calcium (1 o/o de Pd ; 100 mg.). 850 cm³ d'hydrogène sont rapidement absorbés, correspondant à 1,1 molécule d'hydrogène (17°, 761 mm.). On interrompt alors l'hydrogénation, filtre le catalyseur et évapore la solution avec précaution sous pression partiellement réduite à travers une bonne colonne. Il reste un liquide presque incolore qu'on distille sous pression réduite ; on obtient le chloro-2

méthyl-4 hexadiène-2.5 ol-4 (3,2 g.) liquide incolore à odeur pénétrante. Eb : 32° sous 0,5 mm ; $n_D^{18} = 1,4790$.

Anal. : Tr. o/o : C, 57,65 ; H, 8,0. — Calc. pour $C_7H_{11}OCl$: C, 57,35 ; H, 7,55.

Le carbinol ne donne aucun précipité avec le nitrate d'argent ammoniacal alors que le carbinol de départ donne aussitôt un abondant précipité blanc, ce qui montre bien que la triple liaison a été hydrogénée.

Chloro-2 méthyl-4 hexadiène-2.4 ol-6. $C_7H_{11}OCl$:

$$HOCH_2 - CH = C(CH_3) - CH = CCl - CH_3.$$

On agite énergiquement à la température ordinaire un mélange de chloro-2 méthyl-4 hexadiène-2.5 ol-4 (1 g.) et d'acide sulfurique dilué (3 o/o en poids, 100 cm³) pendant 5 heures dans une atmosphère d'azote ; une trace d'hydroquinone a été ajoutée. On extrait alors à l'éther le produit organique, lave la solution éthérée à l'eau, sèche et évapore le solvant. Par rectification du résidu, on obtient le chloro-2 méthyl-3 hexadiène-2.4 ol-6 (0,6 g.) : liquide incolore présentant une odeur douçâtre rappelant l'odeur d'aubépine, et noircissant rapidement à la température ordinaire. Eb : 67° sous 0,4 mm. ; $n_D^{20} = 1,5020$.

Anal. : Tr. o/o : C, 57,4 ; H, 7,7. — Calc. pour $C_7H_{11}OCl$: C, 57,35 ; H, 7,55.

Maximum d'absorption dans l'ultra-violet à 230 mμ ; $\varepsilon = 31\,000$.

Le test de Lasseigne montre la présence d'halogène et le réactif 2.4-dinitrophénylhydrazine ne donne aucun précipité.

2.4-dinitrophénylhydrazone de la méthyl-4 hexadiène-3.5 one-2. $C_{13}H_{14}O_4N_4$:

$$CH_2 = CH - C(CH_3) = CH - C(CH_3) = N - NH - C_6H_3(NO_2)_2.$$

On ajoute à un échantillon de chloro-2 méthyl-4 hexadiène-2.5 ol-4 quelques centimètres cubes de réactif 2.4-dinitrophénylhydrazine. Après quelques minutes de contact à la température ordinaire, un précipité rouge commence à se séparer. Après 3 heures on achève la précipitation en refroidissant à 0° et on recueille le précipité. Après deux recristallisations dans l'acétate d'éthyle le dérivé fond à 159° ; fines aiguilles rouges.

Anal. : Tr. o/o : C, 53,1 ; H, 4,9. — Calc. pour $C_{13}H_{14}O_4N_4$: C, 53,8 ; H, 4,85.

Maximum d'absorption à 392 mμ ; $\varepsilon = 21\,000$.

Chloro-1 méthyl-3 pentadiène-1.4 ol-3. C_6H_9OCl :

$$CH_2 = CH - C(CH_3)(OH) - CH = CHCl.$$

On agite en atmosphère d'hydrogène une solution de chloro-1 méthyl-3 pentène-1 yne-4 ol-3 (8 g.) dans 50 cm³ de méthanol avec 0,5 g. de catalyseur au palladium sur carbonate de calcium (2 o/o Pd). On interrompt l'hydrogénation lorsque 1 500 cm³ d'hydrogène ont été absorbés (correspondant à 1 molécule d'hydrogène par molécule de carbinol à 17° sous 750 mm.). On filtre le catalyseur, dilue avec 200 cm³ d'eau et extrait à l'éther. Après lavage soigneux à l'eau et séchage, on évapore le solvant. En fractionnant le résidu on obtient le chloro-1 méthyl-3 pentadiène-1.4 ol-3 (6 g.) : liquide incolore à odeur forte légèrement piquante. Eb : 61°-62° sous 10 mm. ; $n_D^{19} = 1,4765$.

Anal. : Tr. o/o : C, 54,4 ; H, 7,05. — Calc. pour C_6H_9OCl : C, 54,35 H, 6,8.

Ce produit est transparent dans l'ultra-violet de longueur d'onde supérieure à 220 mμ.

Chloro-1 méthyl-3 pentadiène-1.3 ol-5. C_6H_9OCl :

$$CH_2OH - CH = C(CH_3) - CH = CHCl.$$

On laisse reposer 24 heures à la température ordinaire une solution du carbinol précédent (18 g.) dans un mélange d'acide sulfurique dilué (5 o/o en poids, 250 cm³) et d'alcool (200 cm³). On dilue à 1,5 l., sature la solution de sulfate d'ammonium et extrait à l'éther. On lave à l'eau l'extrait éthéré, sèche à la glacière sur sulfate de soude en présence d'hydroquinone et évapore le solvant. Une rectification soigneuse sous vide donne le chloro-1 méthyl-3 pentadiène-1.3 ol-5 (5 g.). Eb : 30° sous 0,01 mm. ; $n_D^{20} = 1,4920$.

Liquide incolore à odeur douçâtre qui brunit et se polymérise rapidement même sous azote à 0°. Une trace d'hydroquinone empêche la polymérisation, mais n'empêche pas le brunissement. Maximum d'absorption dans l'ultra-violet à 237 mμ ; $\varepsilon = 14\,000$.

3.5-dinitrobenzoate. $C_{13}H_{11}O_6N_2Cl$. — Par traitement avec le chlorure de 3.5-dinitrobenzoyle dans la pyridine 12 heures à la température ordinaire, le dinitrobenzoate est obtenu facilement. On le recristallise dans le méthanol. Feuillets jaune très pâle. F : 98°.

Anal. : Tr. o/o : C, 47,95 ; H, 3,35 ; N, 8,7. — Calc. pour $C_{13}H_{11}O_6N_2Cl$: C, 47,8 ; H, 3,4 ; N, 8,6.

Maximum d'absorption à 236 mμ ; $\varepsilon = 45\,500$.

Addition avec l'anhydride maléique. $C_{10}H_8O_4$. — On chauffe 12 heures à 100° un mélange du carbinol précédent (1 g.), d'anhydride maléique (1,5 g.) et de toluène (2 cm³). On recueille après refroidissement les cristaux formés (0,5 g.) et les recristallise dans le

mélange méthanol-benzène. On obtient des plaquettes incolores. F : 303°-305°.

Anal. : Tr. o/o : C, 61,65 ; 61,2 ; H, 4,55 ; 4,65. Calc. pour $C_{10}H_8O_4$: C, 62,5 ; H, 4,2 o/o.

Ce produit n'absorbe pas intensément la lumière ultra-violette.

2.4-dinitrophénylhydrazone du méthyl-3 pentadiène-2.4 al-1. $C_{12}H_{12}O_4N_4$:

$$CH_2=CH-C(CH_3)=CH-CH=N-NH-C_6H_3(NO_2)_2.$$

On ajoute 0,5 g. de chloro-1 méthyl-3 pentadiène-1.4 ol-3 à une solution de 2.4-dinitrophénylhydrazine (0,8 g.) et d'acide sulfurique concentré (1 g.) dans le méthanol (20 cm³). La solution devient rapidement rouge foncé et abandonne des cristaux pourpres. Après 24 heures, on refroidit à 0° et recueille les cristaux par filtration (250 mg.), F : 127°-130°. Par recristallisation dans l'acétate d'éthyle, on obtient la 2.4-dinitrophénylhydrazone du diène aldéhyde ; aiguilles rouge foncé F : 131°-132° seules ou mélangées au dérivé préparé à partir de l'acétal.

2-4-dinitrophénylhydrazone de la β.β-méthyléthylacroléine. $C_{12}H_{14}O_4N_4$. — Si l'on emploie pour l'opération précédente du carbinol brut provenant de l'hydrogénation du carbinol acétylénique, on obtient en petite quantité la 2.4-dinitrophénylhydrazone de la β-éthyl β-méthyl acroléine qu'on sépare aisément du dérivé précédent par chromatographie sur alumine. Prismes rouge vif. F : 216°-218°.

Anal. : Tr. o/o : N, 20,2. — Calc. pour $C_{12}H_{14}O_4N_4$: N, 20,15.
Maximum d'absorption à 383 mμ ; $\varepsilon = 27\,500$.

La formation de ce dérivé s'explique facilement à partir d'une petite quantité du carbinol ci-dessous provenant de l'hydrogénation complète de la triple liaison dans le carbinol primitif :

$$C_2H_5-C(CH_3)(OH)-CH=CHCl.$$

D. — Chloro-1 méthyl-3 butène-1 ol-3. C_5H_9OCl :

$$(CH_3)_2C(OH)-CH=CHCl.$$

On prépare une solution de bromure de méthyl-magnésium dans l'éther à partir de 18 g. de magnésium et d'un léger excès de bromure de méthyle. On ajoute alors lentement en agitant vivement et refroidissant énergiquement une solution de chlorobutènone (50 g.) dans l'éther (100 cm³). Le complexe se sépare sous forme d'une masse rouge orangé qu'on décompose après 3 heures d'agitation à la tem-

pérature ordinaire, avec une solution aqueuse saturée glacée de chlorure d'ammonium. On isole le produit à la manière habituelle et rectifie sous pression réduite. Après une petite fraction de tête (4 g.) on obtient le carbinol (30,5 g., 51 o/o). Eb : 60° sous 18 mm. ; $n_D^{19} = 1,4580$.

Jones et Weedon (33) indiquent Eb : 55° sous 15 mm. ; $n_D^{18} = 1,4590$.

β-méthyl-crotonaldéhyde. — On dissout 5 g. du carbinol précédent dans 500 cm³ d'acide sulfurique à 10 o/o, ajoute une trace d'hydroquinone et abandonne la solution 3 jours à la température ordinaire dans une atmosphère d'azote. On sature ensuite la solution avec du chlorure de sodium et extrait soigneusement à l'éther. On sèche et évapore le solvant. En fractionnant le résidu sous une pression partiellement réduite on obtient le β-méthylcrotonaldéhyde (2,4 g., 70 o/o). Eb : 78°-80° sous 70 mm. ; $n_D^{19} = 1,4572$.

Fischer, Ertel et Lœwenberg (48) indiquent pour ce composé : Eb : 62°-63° sous 60 mm. ; $n_D^{20} = 1,4526$.

On obtient facilement la semicarbazone : aiguilles incolores, du méthanol, F : 219°-221° et la 2.4-dinitrophénylhydrazone : aiguilles rouge foncé, de l'alcool, F : 182°-183°. Les mêmes dérivés peuvent d'ailleurs être obtenus avec les fractions de tête et de queue, ce qui indique la présence d'un supplément d'aldéhyde dans ces fractions.

Ces deux dérivés ne présentèrent pas de dépression du point de fusion par mélange avec les dérivés de l'aldéhyde préparé par l'autre méthode (voir partie théorique).

Chloro-4 phényl-2 butène-3 ol-2. $C_{10}H_{11}OCl$:

$$C_6H_5 - C(CH_3)(OH) - CH = CHCl.$$

On prépare comme d'habitude une solution de bromure de phénylmagnésium dans l'éther à partir de 7,5 g. de magnésium et de 50 g. de bromobenzène. Dans la solution refroidie à 0° et vivement agitée, on fait tomber goutte à goutte une solution de chlorobuténone (25 g.) dans l'éther sec (100 cm³). Quand toute la cétone a été ajoutée, on agite encore 2 heures à la température ordinaire, puis refroidit à nouveau à 0° et décompose le complexe magnésien en ajoutant lentement une solution saturée glacée de chlorure d'ammonium. On sépare la couche éthérée, extrait la couche aqueuse à l'éther, lave les solutions éthérées à l'eau et les sèche sur sulfate de soude. Après évaporation du solvant, on distille à la trompe à eau un peu de bromobenzène, puis rectifie sous un vide plus poussé pour obtenir le carbinol : liquide incolore assez visqueux, d'odeur agréable (24,3 g.). Eb : 108°-110° sous 3 mm. ; $n_D^{18} = 1,5690$.

Ce carbinol se décompose avec formation d'eau en moins de 24 heures. Dans un cas une solution éthérée de ce carbinol aban-

donnée pendant longtemps sur la table du laboratoire laissa déposer de belles aiguilles incolores qui purent être recristallisées dans l'éther de pétrole ou l'alcool aqueux. F : 90°-91°.

Anal. : Tr. o/o : C, 81,98 ; 81,98 ; H, 5,94 ; 5,92.

Aldéhyde β-méthylcinnamique. $C_{10}H_{10}O$:

$$C_6H_5 - C(CH_3) = CH - CHO.$$

On ajoute 2,5 g. du carbinol précédent à 250 cm³ d'acide sulfurique dilué (10 o/o) et ajoute de l'alcool jusqu'à obtention d'une solution homogène, il en faut environ 200 cm³. On abandonne alors cette solution à la température ordinaire pendant 3 jours en présence d'une trace d'hydroquinone, puis on dilue avec 500 cm³ d'eau et extrait le produit organique à l'éther. On lave à l'eau la solution éthérée, sèche et évapore le solvant. En rectifiant le résidu sous pression réduite, on obtient l'aldéhyde β-méthyl cinnamique : liquide légèrement jaune (1,0 g.). Eb : 128° sous 11 mm. ; $n_D^{18} = 1,5870$.

Cet aldéhyde a une très agréable odeur. M. Sabetay a bien voulu l'examiner et la décrit comme « rappelant l'aubépine et la benzylidène acétone ». Le produit est très altérable.

La semicarbazone obtenue facilement cristallisa dans le méthanol en aiguilles blanches ; F : 207°-208°. Arens et Van Dorp (37) indiquent pour ce dérivé F : 205°-206°.

Maximum d'absorption dans l'ultra-violet à 300 mμ ; ε = 35 000.

La 2.4-dinitrophénylhydrazone fut obtenue soit à partir de l'aldéhyde, soit à partir du carbinol précédent. Elle fut recristallisée dans l'acétate d'éthyle puis dans l'alcool ; fines aiguilles rouge très foncé, F : 211°.

Anal. : Tr. o/o : C, 59,3 ; H, 4,75. — Calc. pour $C_{16}H_{14}O_4N_4$: C, 59,0 ; H, 4,35.

Maximum d'absorption dans l'ultra-violet à 392 mμ ; ε = 37 000.

Phényl β-chlorovinyl cétone. C_9H_7OCl (43) :

$$C_6H_5 - CO - CH = CHCl.$$

On agite vivement, à environ 120°, 5 g. de sodium sous 50 cm³ de xylène et laisse refroidir. On décante le xylène et lave deux fois avec du benzène anhydre. On recouvre ensuite le sodium pulvérisé avec 160 cm³ de benzène sec et ajoute 24 g. d'acétophénone. On ajoute alors lentement 16 g. de formiate de méthyle en agitant vivement et refroidissant, car la réaction est exothermique. Après 1 heure de repos, on jette avec précaution sur de la glace pilée (à cause des petites particules de sodium encore présentes), sépare la couche benzénique et extrait la couche aqueuse au benzène. On ajoute alors

à la solution aqueuse limpide jaune, un léger excès d'acide acétique et extrait l'hydroxyméthylène acétophénone au benzène. On lave cette solution benzénique à l'eau et sèche sur chlorure de calcium (80 cm³). On ajoute ensuite à la solution filtrée 26 g. de chlorure de thionyle et, quand la réaction initiale s'est calmée, chauffe à reflux pendant 3 heures. Le dégagement gazeux (SO_2 et ClH) a alors presque cessé. On évapore sous pression réduite le benzène et l'excès de chlorure de thionyle et distille ensuite la phényl β-chlorovinylcétone. Rendement 15 g. Eb : 128° sous 16 mm.; $n_D^{16} = 1{,}5870$.

Panizzi donne Eb : 125°-127° sous 14-16 mm. Par action de l'aniline on obtient le composé F : 140°-141° décrit par Panizzi.

Phényl méthyl β-chlorovinyl carbinol. — On prépare une solution de bromure de méthyl magnésium dans l'éther à partir de magnésium (3 g.) et de bromure de méthyle (15 g. dans 50 cm³ d'éther). On ajoute alors goutte à goutte, en agitant vivement et refroidissant dans la glace, une solution de phényl β-chlorovinyl cétone (15 g.) dans l'éther sec (50 cm³). Après l'addition, on agite encore 1 heure à la température ordinaire et décompose le complexe qui s'est déposé sous forme d'une masse visqueuse rouge foncé avec une solution de chlorure d'ammonium. Après lavage, séchage et évaporation du solvant, on obtient, en distillant le résidu 6,1 g. du carbinol. Eb : 93°-95° sous 1 mm. ; $n_D^{25} = 1{,}560$ (voir plus haut).

Aldéhyde β-méthyl cinnamique. — On réarrange comme plus haut le méthyl phényl β-chlorovinyl carbinol (6 g.) avec 500 cm³ d'acide sulfurique à 10 o/o et 300 cm³ d'alcool. L'aldéhyde fut isolé au moyen d'éther et distillé. On obtient un liquide tout à fait analogue au produit obtenu plus haut (2,8 g.). Eb : 130° sous 11,5 mm.

La semicarbazone obtenue aisément F : 206°-207° ne présenta pas de dépression par mélange avec le dérivé F : 207° obtenu précédemment. De même pour la 2.4-dinitrophénylhydrazone F : 211°.

Chloro-2 méthyl-4 pentène-2 ol-4. $C_6H_{11}OCl$:

$$(CH_3)_2C(OH) - CH = CCl - CH_3.$$

On prépare une solution de bromure de méthylmagnésium dans l'éther à partir de 7 g. de magnésium et 30 g. de bromure de méthyle. On ajoute ensuite, goutte à goutte, en agitant vivement à 0°, une solution de chloropentènone (27 g.) dans l'éther sec (60 cm³). Le complexe magnésien se sépare sous forme d'une poudre jaunâtre. Après décomposition par une solution glacée de chlorure d'ammonium, on sépare la couche éthérée, extrait la couche aqueuse à l'éther, lave les solutions éthérées à l'eau, sèche et évapore le solvant. Par distillation du résidu sous pression réduite, on obtient le chloro-2

méthyl-4 pentène-2 ol-4 (13,5 g.) : liquide incolore. Eb : 62° sous 15 mm. ; $n_D^{19} = 1,4560$.

Anal. : Tr. o/o : C, 54,05 ; H, 8,2. — Calc. pour $C_6H_{11}OCl$: C, 53,55 ; H, 8,25.

Un petit échantillon traité par une solution de 2.4-dinitrophénylhydrazine et acide sulfurique concentré dans le méthanol donna la 2.4-dinitrophénylhydrazone de l'oxyde de mésityle ; après recristallisation dans l'acétate d'éthyle, ce dérivé forme des cristaux rouges, F : 200° seul ou mélangé avec un échantillon authentique.

Chloro-2 méthyl-4 hexène-2 ol-4. $C_7H_{13}OCl$:

$$C_2H_5 - C(CH_3)(OH) - CH = CCl - CH_3$$

D'une façon analogue, on prépare une solution de bromure d'éthylmagnésium dans l'éther sec à partir de 15 g. de magnésium et 50 g. de bromure d'éthyle. On ajoute la chloropentènone (50 g.) et en traitant comme précédemment, on obtient le chloro-2 méthyl-4 hexène-2 ol-4 (46,1 g.), liquide incolore. Eb : 72° sous 14 mm. : $n_D^{19} = 1,4689$.

Anal. : Tr. o/o : C, 57,1 ; H, 8,95, O, 11,1. — Calc. pour $C_7H_{13}OCl$ C, 56,55 ; H, 8,8, O, 10,8.

En traitant un échantillon par le réactif 2.4-dinitrophénylhydrazine on obtient le dérivé de la méthyl-4 hexène-3 one-2. Recristallisé dans le benzène, il forme des prismes rouge rubis, F : 155°.

Anal. : Tr. o/o : N, 18,95. — Calc. pour $C_{13}H_{16}O_4N_4$: N, 19,0.
Maximum d'absorption à 386 mμ ; $\varepsilon = 21\,000$.

En agitant le carbinol avec de l'acide chlorhydrique concentré on obtient, après distillation, un liquide incolore noircissant rapidement à l'air, qui est probablement un chlorodiène.

Anal. : Tr. o/o : C, 63,4 ; H, 7,95. — Calc. pour $C_7H_{11}Cl$: C, 64,3 ; H, 8,4.

Chloro-2 méthyl-4 phényl-5 pentène-2 ol-4. $C_{12}H_{15}OCl$:

$$C_6H_5 - CH_2 - C(CH_3)(OH) - CH = CCl - CH_3$$

On prépare une solution de benzyle magnésium dans l'éther à partir de magésium (7,25 g.) et de chlorure de benzyle (38 g.). On ajoute, en refroidissant à 0° et agitant vivement, la chloropentènone (35 g.) dans 100 cm³ d'éther sec. Le traitement habituel donne le chloro-2 méthyl-4 phényl-5 pentène-2 ol-4 : liquide incolore (37,5 g.). M. Sabetay décrivit son odeur comme : odeur typique de carbinol tertiaire ; rosée, gardenia. Eb : 90°-92° sous 0,1 mm. ; $n_D^{20} = 1,5390$.

Anal. : Tr. o/o : C, 68,2 ; H, 6,95. — Calc. pour $C_{12}H_{15}OCl$: C, 68,4 ; H, 7,2.

Le sulfate de 2.4-dinitrophénylhydrazine donna, par léger chauffage avec ce carbinol, une huile rouge que nous ne pûmes amener à cristalliser.

Chloro-4 phényl-2 pentène-3 ol-2. $C_{11}H_{13}OCl$:

$$C_6H_5 - C(CH_3)(OH) - CH = CCl - CH_3$$

On prépare une solution de bromure de phénylmagnésium dans l'éther à partir de 12 g. de magnésium et 80 g. de bromobenzène. On ajoute alors, en refroidissant à 0° et agitant bien, une solution de chloropenténone (40 g.) dans l'éther (100 cm³). Après 2 heures d'agitation à la température ordinaire le complexe magnésien s'est séparé sous forme d'une poudre grisâtre, on le décompose en jetant la suspension sur un mélange de chlorure d'ammonium (100 g.) et de glace pilée (300 g.). On isole le produit organique à la manière habituelle et, après élimination du solvant, on chasse le léger excès de bromobenzène à 100° sous 11 mm., puis rectifie le résidu sous vide poussé. On obtient 41 g. (63 o/o) d'un liquide incolore assez visqueux d'odeur agréable. Eb : 90°-91° sous 3 mm. ; 54°-55° sous 0,1 mm. ; $n_D^{18} = 1,5660$.

Même en tube scellé dans le vide à 0°, ce carbinol noircit et perd de l'eau en très peu de jours.

Phényl-2 pentène-2 one-3 ; *β-méthyl benzalacétone.* $C_{11}H_{12}O$:

$$C_3H_5 - C(CH_3) = CH - CO - CH_3$$

On ajoute 4 g. du carbinol précédent à 200 cm³ d'acide sulfurique 2N et rend le mélange homogène par addition de 200 cm³ d'alcool. On abandonne alors la solution à la température ordinaire en présence d'une trace d'hydroquinone et de préférence dans l'obscurité. Au bout de 3 ou 4 jours, on dilue d'eau à 1,5 l. et extrait le produit organique à l'éther. Après avoir bien lavé à l'eau on sèche et évapore le solvant, pour finir sous pression réduite. On rectifie alors le résidu dans le vide et recueille la β-méthyl benzalacétone (environ 1,5 g.) sous forme d'un liquide légèrement jaune à odeur un peu anisée extrêmement agréable. Eb : environ 124° sous 14 mm. ; $n_D^{19} = 1,5655$.

Smith et Howard (46) donnent Eb : 132°-138° sous 17 mm. ; $n_D^{25} = 1,5662$.

La semicarbazone fut obtenue aisément et cristallisa dans l'alcool aqueux en petites paillettes blanches brillantes. F : 185°. Smith et Howard indiquent pour ce dérivé F : 183°5-184°. Le point de fusion dépend d'ailleurs de la vitesse de chauffage. Maximum d'absorption dans l'ultra-violet à 280 mμ ; ε = 16 000.

La 2.4-dinitrophénylhydrazone fut recristallisée dans l'acétate d'éthyle puis dans l'alcool : petites aiguilles rouge foncé. F : 172°-173°.

Anal. : Tr. o/o : N, 16,15. — Calc. pour $C_{17}H_{16}O_4N_4$: N, 16,5.
Maximum d'absorption à 390 mμ ; ε = 29 000.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DES β-CHLOROVINYL CÉTONES

Si l'on examine la formule générale des β-chlorovinyl cétones (I), on est amené à les considérer :

$$R - CO - C(R'') = CCl - R' \quad (I)$$

1° Comme la forme énolique chlorée d'une β-dicétone (la méthode de préparation de Panizzi (43) renforce nettement ce point de vue). On pourrait alors essayer de passer aux β-dicétones. On sait qu'un halogène sur un carbone doublement lié est plus réactif qu'on ne le pensait autrefois. On peut hydrolyser ce groupe en cétone par l'acide sulfurique concentré. Reppe (49) passe du chlorure de vinyle aux éthers vinyliques par action des alcoolates de sodium à l'autoclave.

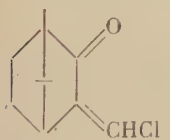
2° Comme vinylogues des chlorures d'acides, ce qui permet d'expliquer la remarquable mobilité du chlore constatée par Panizzi. Cet

$$R - CO - Cl \qquad R - CO - (CH = CH) - Cl$$

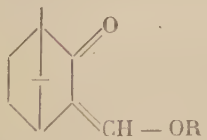
auteur suggère le mécanisme suivant pour le remplacement du chlore : élimination de HCl pour donner la cétone acétylénique, puis addition sur la triple liaison activée par le carbonyle. Il semble plus vraisemblable d'admettre qu'il y a d'abord addition sur la double liaison pour donner une cétone saturée β-chlorée qui, ensuite, perd de l'acide chlorhydrique pour régénérer la double liaison en α. On obtient naturellement les mêmes produits que par addition sur la triple liaison d'une cétone acétylénique.

3° Comme formes potentielles des cétones acétyléniques.

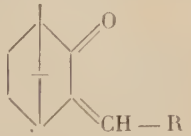
On peut rapprocher de ceci la grande mobilité du chlore dans le chlorométhylène camphre (II). Les alcoolates alcalins le transforment



(II)



(III)



(IV)

en éthers vinyliques (III) (50) et même les magnésiens conduisent aux alkylidène-camphres (IV) (51). Dans le cas du camphre, le carbonyle est particulièrement peu réactif, mais pour d'autres chlorovinyl

cétones ceci peut expliquer les faibles rendements en carbinols obtenus dans certains cas par l'action des magnésiens. Ceci est probablement dû à l'addition en 1.4 du réactif, suivie de l'élimination de HCl.

A. — Préparation de l'acétylacétone à partir de chloropentènone (I, $R = R'' = CH_3$, $R'' = H$)

A cause de la grande sensibilité des cétones β-chlorovinyliques, il a semblé préférable de passer par l'acétal de la dicétone d'après la méthode de Bayer et Nelles (52). En présence d'alcalis, les alcools réagissent en effet sur les β-chloro vinyl cétones pour donner des β-cétoacétals :

$$R - CO - CH = CHCl \xrightarrow[NaOH]{R''OH} R - CO - CH_2 - CH - (OR'')_2$$

Avec la chloropentènone et l'alcool méthylique en présence de soude, on obtint le mono-diméthylacétal (V) facilement hydrolysé en acétylacétone (VI).

$$CH_3 - CO - CH = CCl - CH_3 \rightarrow CH_3 - CO - CH_2 - C(OCH_3)_2 - CH_3 \quad (V)$$
$$CH_3 - CO - CH_2 - CO - CH_3 \quad (VI)$$

B. — Action des amines primaires aromatiques

Les amines s'additionnent aisément sur les cétones α-acétyléniques pour donner des corps tels que, par exemple (VII) :

$$CH_3 - CO - C \equiv CH + C_6H_5 - NH_2 \rightarrow C_6H_5 - NH - CH = CH - CO - CH_3 \quad (VII)$$

Les mêmes composés (VII) peuvent, d'ailleurs, être obtenus par action des dérivés sodés des hydroxyméthylène cétones sur les chlorhydrates d'amines (31). Panizzi (43) obtint avec la phényl chlorovinyl cétone un corps analogue :

$$C_6H_5 - CO - CH = CHCl + NH_2 - C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 - CO - CH = CH - NH - C_6H_5$$

Yabukovitch et Merkulova (36), faisant réagir l'aniline sur la méthyl chlorovinyl cétone dans l'éther, obtinrent un composé F : 180° auxquels ils assignèrent la structure (VIII) :

$$C_6H_5 - N = C(CH_3) - CH = CH - NH - C_6H_5 \quad (VIII)$$

J'ai repris cette réaction avec la chlorobutènone et la chloropentènone et diverses amines aromatiques pour en examiner la généralité. En mélangeant des solutions alcooliques de méthyl β-chlorovinyl cétone et d'aniline, on observe un notable échauffement. Si l'on opère

avec des réactifs non dilués ou des solutions trop concentrées, on peut même constater l'ébullition violente du mélange accompagnée de projections. Après le refroidissement, on voit se séparer un produit bien cristallisé jaune canari, F : 194°. Le point de fusion déjà laissait voir qu'il ne s'agissait pas là du composé (IX) décrit par Bowden, Braude, Jones et Weedon (31) et fondant à 103°-104°5. De plus, ce

$$C_6H_5 - NH - CH = CH - CO - CH_3 \quad (IX)$$

composé contenait du chlore et l'analyse lui assigne la composition $C_{16}H_{17}N_2Cl$. Ce produit a donc été formé à partir d'une molécule de cétone et de deux molécules d'aniline avec perte d'une molécule d'eau. Ses propriétés conduisent à admettre la structure suivante (X) :

$$C_6H_5 - NH - CH = CH - C(CH_3) = N - C_6H_5, HCl \quad (X)$$

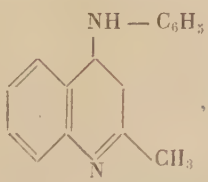
Au point de vue de la nomenclature, nous désignerons un tel composé par : chlorhydrate de phénylimino-2 phénylamino-4 butène-3.

Un certain nombre de composés préparés de la même façon à partir de diverses amines primaires aromatiques et de chlorobuténone ou de chloropenténone ont des propriétés et par suite, probablement, des constitutions analogues (voir dans la partie expérimentale).

Le fait que ce composé est un chlorhydrate est montré par la solubilité, faible d'ailleurs, dans l'eau et la précipitation observée de cette solution jaune pâle par addition de nitrate d'argent. De plus, par dissolution dans l'acide sulfurique concentré, on voit se dégager d'abondantes fumées de gaz chlorhydrique.

Ce corps présente une forte absorption dans l'ultra-violet avec un maximum à 370 mμ ; ε = 37 500.

Par analogie avec la formule proposée par Craig (55) pour « l'anile de l'acétone », la structure suivante pourrait être envisagée :



Mais, d'une part, la cyclisation semble bien improbable dans les conditions de l'expérience, à froid, en solution alcoolique, en présence de la quantité stœchiométrique d'acide chlorhydrique qui n'est, probablement même, jamais libre. D'autre part, une telle structure ne s'accorde pas avec l'absorption très intense de la lumière ultra-violette par ce corps et ses analogues.

Par action de la soude diluée sur le produit ci-dessous, on obtient une huile jaune pâle dont le maximum d'absorption dans l'ultra-violet est un peu déplacé vers les courtes longueurs d'onde : 328-330 mμ,

au lieu de 345 mμ. Cette huile, traitée par l'acide chlorhydrique dilué, redonna le produit de départ. Elle constitue donc, probablement, la base libre.

Des essais d'hydrolyse partielle de la base de Schiff n'ont pas abouti, car le groupe amino relié à un carbone doublement lié est lui-même facilement hydrolysable. D'ailleurs, tout au moins dans le cas où la partie centrale de la molécule est symétrique, il n'y a probablement pas de différence véritable entre les deux atomes d'azote :

$$C_6H_5 - NH - C(CH_3) = CH - C(CH_3) = N - C_6H_5,\ ClH \rightleftarrows C_6H_5 - N = C(CH_3) - CH = C(CH_3) - NH - C_6H_5,\ ClH.$$

Ce qui explique l'obtention d'un monochlorhydrate, comme pour les amidines dont ces corps sont des vinylogues (56) :

$$C_6H_5 - NH - C(R) = N - C_6H_5,\ ClH.$$

Des composés analogues ont été obtenus par Claisen (57) et Viguier (58) par action du chlorhydrate d'aniline sur les aldéhydes respectivement propargylique et tétrolique :

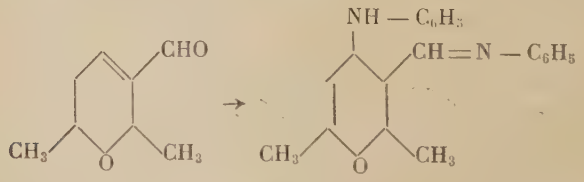
$$HC \equiv C - CHO \rightarrow C_6H_5 - NH - CH = CH - CH = N - C_6H_5,\ ClH$$
$$CH_3 - C \equiv C - CHO \rightarrow C_6H_5 - NH - C(CH_3) = CH - CH = N - C_6H_5,\ ClH.$$

Le deuxième composé décrit comme « cristaux jaune foncé se décomposant au-dessus de 160° » est très analogue à celui que j'ai obtenu par action de l'aniline sur la méthyl chlorovinyl cétone (XI) :

$$\text{(XI)}\quad C_6H_5 - NH - CH = CH - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} = N - C_6H_5,\ ClH$$

Ici encore, apparaît la similitude entre les cétones chlorovinyliques et les composés acétyléniques.

Si l'on avait employé un aldéhyde α-éthylénique, on aurait obtenu des composés analogues mais saturés entre les groupes amino et imino. Jacques (59) obtint ainsi à partir de l'aldéhyde dicrotonique :



Il fut assez surprenant de constater que dans des conditions tout à fait analogues, la méthyl chlorovinyl cétone et la paratoluidine

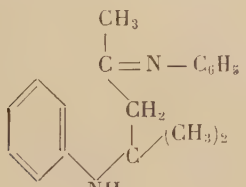
donnèrent un composé tout à fait différent des précédents. Il est formé d'une seule molécule de chacun des réactifs et ne contient plus de chlore ($C_{11}H_{13}ON$). Le maximum d'absorption dans l'ultra-violet est à 340 mμ ; ε = 22 000. Ces propriétés le font considérer comme ayant la structure (XII) par analogie avec (XIII) (31).

	F.	$\lambda_{max.}$ mμ	$\varepsilon_{max.}$
(XII) $p.CH_3—C_6H_4—NH—CH=CH—CO—CH_3$.	111°-112°	340	22 000
(XIII) $C_6H_5—NH—CH=CH—CO—CH_3$.	103°-104°5	338	27 500

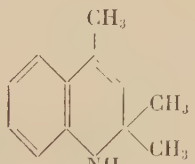
Avec l'acide paraminobenzoïque, un composé analogue fut obtenu, $C_{11}H_{11}O_3N$:

$$p.HOOC—C_6H_4—NH—CH=CH—CO—CH_3.$$

Passage aux quinoléines. — L'analogie des composés du type (X) avec les intermédiaires considérés dans les diverses synthèses de quinoléines des types Skraup ou Doebner et Von Miller (65, 66) nous conduisit à essayer de cycliser ces produits en quinoléines. Knœvenagel (60), en effet, admet pour l' « anile de l'acétone » obtenu par action de l'aniline sur l'acétone en présence d'une petite quantité d'iode la structure (XIV). On préfère d'ailleurs maintenant la structure (XV) (55). De même Jacques (59) cyclisa ses anilino-aldéhydes en quinoléines et tétrahydroquinoléines :

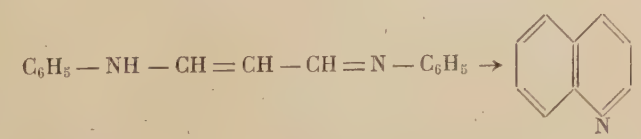


XIV



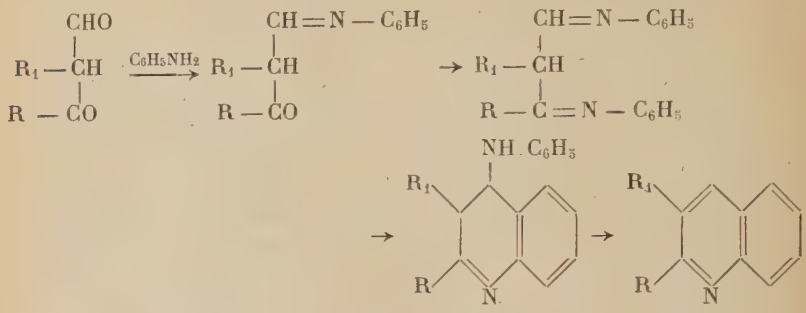
XV

König (67) cyclisa l'anilino anile de l'acroléine obtenu par Claisen (57) en quinoléine par le chlorure de zinc :



Petrow (68) obtint des 2.3-dialkylquinoléines en cyclisant par le chlorure de zinc en solution alcoolique, le produit de la réaction des

amines primaires aromatiques sur les hydroxyméthylène cétones. Il admet le mécanisme suivant :



Comme agents de cyclisation, nous avons essayé, sans grand succès, l'anhydride acétique bouillant puis l'oxychlorure de phosphore dans le toluène. Nous avons finalement préféré l'acide sulfurique concentré. Le produit (XII) ne donna que très peu de quinoléine, ce qui montre que les corps que nous espérions obtenir n'auraient pas été utilisables à ce point de vue. Pourtant Combes (61, 62), par action de l'aniline sur l'acétylacétone, obtint une huile qu'il formule (XVI) (et que Roberts et Turner (63) préfèrent formuler (XVII)) et qu'il cyclise facilement en diméthyl-2.4 quinoléine par l'acide sulfurique concentré :

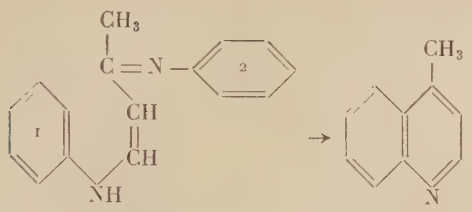
$$(XVI)\quad C_6H_5 - N = C(CH_3) - CH_2 - CO - CH_3$$

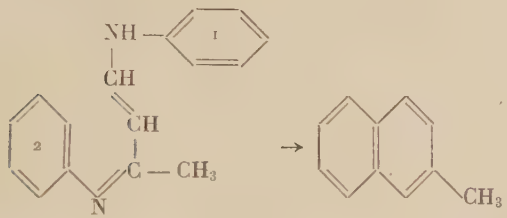
$$C_6H_5 - NH - C(CH_3) = CH - CO - CH_3 \quad (XVII)$$

Par contre, nous avons constaté que les produits du type (X) par chauffage dans l'acide sulfurique concentré pendant 2 heures à 140°-150° donnèrent avec de bons rendements les quinoléines correspondantes en même temps qu'un équivalent de l'amine de départ. Il est naturellement inutile d'ajouter un agent d'oxydation comme dans les méthodes courantes de synthèse des quinoléines, puisque, dans ce cas, la cyclisation donne directement les quinoléines et non pas les dihydroquinoléines.

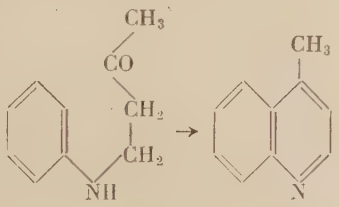
Le cas du composé (XI) est particulièrement intéressant, car, du fait de sa dissymétrie, on pouvait espérer obtenir quelque information sur le mécanisme de la cyclisation. En effet, si celle-ci se fait sur le noyau (1) on doit obtenir la méthyl-4 quinoléine. Dans l'autre cas, la cyclisation se faisant sur le noyau (2) donnera la méthyl-2 quinoléine. Or, l'expérience a donné de la méthyl-2 quinoléine (picrate, F. 190°-191°). Ceci montre que le reste aniline, voisin du méthyl, est conservé

dans la cyclisation, alors que l'autre est éliminé. Il est intéressant de comparer ce résultat avec la formation de méthyl-4 quinoléine par la



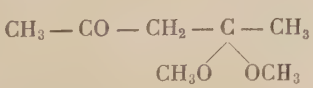


réaction de Skraup entre l'aniline et la méthyl vinyl cétone (voir par exemple (64)) :



PARTIE EXPÉRIMENTALE

Diméthoxy-2.2 pentanone-4. Monodiméthylacétal de l'acétylacétone. $C_7H_{14}O_3$:



On ajoute lentement une solution de 2,85 g. de soude caustique dans 23 cm³ de méthanol à 8,5 g. de chloropenténone dans 6 cm³ de méthanol en agitant bien et refroidissant de façon à maintenir la température au-dessous de 20°. La réaction est vive. Après plusieurs heures de repos, on filtre le chlorure de sodium qui s'est déposé et

évapore le méthanol sous vide partiel à travers une bonne colonne. On distille ensuite le résidu sous pression réduite, ce qui donne 5,0 g. de céto-acétal passant à 65° sous 14 mm. On refractionne pour obtenir le produit pur. Eb : 60° sous 11 mm. ; $n_D^{18} = 1,4560$.

Il ne fut pas possible d'obtenir des résultats analytiques satisfaisants, par suite, probablement, de la difficulté de séparer par distillation, l'acétal de l'éther d'énol :

$$CH_3 - CO - CH = C(OCH_3) - CH_3 \text{ (voir 73)}$$

Hydrolyse du céto-acétal. Acétylacétone. $C_5H_8O_2$. — On ajoute à 15 cm³ d'eau 1,3 g. du céto-acétal précédent qui y est peu soluble. En ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique dilué et agitant, la dissolution est presque complète en quelques instants. Après 2 heures de repos, on sature la solution aqueuse avec du chlorure d'ammonium, ce qui relargue l'acétylacétone, et extrait celle-ci à l'éther; on sèche, évapore le solvant et distille le résidu à la pression ordinaire. On obtient ainsi 0,6 g. d'acétylacétone. Eb : environ 130° ; $n_D^{17} = 1,4531$.

Combes (74) indique Eb : 139° ; $n_D^{16,7} = 1,4541$.

Avec l'acétate de semicarbazide dans le méthanol, une vive réaction se produit. En ajoutant de l'eau, le produit précipite. Par recristallisation dans l'alcool dilué, on obtient le diméthyl-3.5 carbamido-1 pyrazole, fines aiguilles blanches brillantes, F : 107°-108° seul ou mélangé avec un spécimen préparé à partir d'acétyl acétone authentique :

$$CH_3 - C(=N - C(=N - CO - CH_3) - CH_3) - CH$$

Chloropenténone et aniline. Chlorhydrate de phénylimino-2 phénylamino-4 pentène-3. $C_{17}H_{19}N_2Cl$:

$$C_6H_5 - NH - C(CH_3) = CH - C(CH_3) = N - C_6H_5, ClH.$$

On mélange une solution de chloropenténone (2 g.) dans l'alcool (5 cm³) et une solution d'aniline fraîchement distillée (2,5 g.) dans l'alcool (10 cm³). Après quelques minutes de chauffage sur le bain-marie, pour amorcer la réaction qui démarrerait d'elle seule, en attendant un peu, on abandonne pendant 2 heures. On refroidit alors à 0°, filtre les cristaux qui se sont déposés et les lave sur le filtre avec de l'alcool. Rendement 1,75 g. Après deux cristallisations dans l'al-

cool, on obtient le chlorhydrate de l'anilino-anil : aiguilles jaune très pâle. F. 215°.

Anal. : Tr. o/o : C, 70,7, 70,8 ; H, 7,0, 6,3 ; N, 9,75, 9,8 ; Cl, 12,35, 12,1. — Calc. pour $C_{17}H_{19}N_2Cl$: C, 71,0 ; H, 6,75 ; N, 9,8 ; Cl, 12,4.
Maximum d'absorption à 345 mμ ; ε = 25 500.

Diméthyl-2.4 quinoléine. $C_{11}H_{11}N$. — On ajoute lentement 2 g. du corps précédent finement pulvérisé à 5 cm³ d'acide sulfurique concentré, en agitant bien. La dissolution se produit avec échauffement. De l'acide chlorhydrique se dégage abondamment, reconnaissable à son odeur, aux fumées blanches qu'il donne à l'air humide ou encore mieux avec l'ammoniac et au précipité blanc qu'il donne avec une solution de nitrate d'argent. On chauffe alors 2 heures à 140°. Après refroidissement, on verse la solution épaisse brunâtre dans de l'eau glacée et alcalinifie avec de la soude 2N. On extrait à l'éther la base qui se sépare, lave la solution éthérée à l'eau, sèche et évapore l'éther. A la distillation sous pression réduite, on obtient :

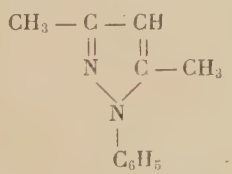
une première fraction bouillant vers 90° sous 13 mm. contenant principalement de l'aniline ;

puis, après une petite fraction intermédiaire, la diméthylquinoléine (0,6 g., 60 o/o). Eb : 135° sous 13 mm.

La littérature (69) donne Eb : 135°-140° sous 12 mm.

Le picrate formé immédiatement dans l'alcool fut recristallisé dans le même solvant ; on obtient de longs feuillets jaune vif, F : 189°-190°, seul ou mélangé avec un échantillon authentique préparé d'après *Organic Syntheses.*

Diméthyl-3.5 phényl-1 pyrazole :



On mélange des quantités équimoléculaires de chloropenténone et de phénylhydrazine toutes deux fraîchement distillées. La réaction se produit bientôt accompagnée d'un dégagement de chaleur et de la formation d'eau. On chauffe 1 heure au bain-marie pour compléter la réaction puis, après refroidissement, on observe la prise en masse progressive du produit de la réaction. On peut alors débarrasser les cristaux de l'huile noirâtre qui les accompagne par application sur une assiette poreuse. On isole ainsi le chlorhydrate de la base, F : environ 150° (Mc Connan (70) indique F : 156° pour le produit pur).

On ajoute de la soude diluée au produit précédent et extrait la base libre à l'éther, lave la solution éthérée à l'eau et sèche sur sulfate de soude. Après évaporation du solvant, on ajoute une solution alcoolique d'acide picrique. Le picrate précipite aussitôt. Après plusieurs recristallisations dans l'alcool, il fond à 99° (Mac Connan, *loc. cit.*, indique F : 103° pour le picrate du diméthyl-3.5 phényl-1 pyrazole).

Chloropenténone et paratoluidine. Chlorhydrate de p.*tolylamino-2* p.*tolylimino-4 pentène-2.* $C_{19}H_{23}N_2Cl$:

$$p.CH_3 - C_6H_4 - NH - C(CH_3) = CH - C(CH_3) = N - C_6H_4 - p.CH_3, ClH.$$

On dissout 2 g. de chloropenténone et 4 g. de paratoluidine dans 20 cm³ d'alcool. Après quelques minutes, on observe un léger échauffement, puis en grattant les parois du récipient avec un agitateur, on amorce la cristallisation. Après quelques heures, on refroidit à 0° pour compléter la séparation du composé formé, rassemble les cristaux sur un filtre et les lave à l'alcool glacé. Après deux recristallisations dans l'alcool où le produit est assez soluble à la température ordinaire, on obtient des petits cristaux jaune pâle. F : 220°.

Anal. : Tr. o/o : C, 72,15 ; H, 7,05 ; N, 8,95. — Calc. pour $C_{19}H_{23}N_2Cl$: C, 72,5 ; H, 7,35 ; N, 8,9.

Maximum d'absorption à 350 mμ ; $\varepsilon = 17\,000$.

Titration. — Une suspension de 304 mg. (1 millimole), de ce chlorhydrate dans l'eau consomme, en présence de phénolphtaléine 19,5 cm³ de soude N/20. Un équivalent correspond à 20 cm³.

Cyclisation en triméthyl-2.4.6 quinoléine. $C_{12}H_{13}N$. — On dissout 1,5 g. du composé précédent dans 8 cm³ d'acide sulfurique concentré, ce qui provoque un notable échauffement et un dégagement de gaz chlorhydrique, puis on chauffe la solution 2 heures à 140°. On jette alors sur de la glace, alcalinifie avec de la soude 2N, extrait la base à l'éther, lave la solution éthérée à l'eau et sèche. Après évaporation du solvant, on rectifie le résidu, ce qui donne les fractions suivantes toutes trois incolores :

sous 12 mm. :	1) Eb : 80°-100°. . .	0,2 g. environ
	2) Eb : 100°-130°. . .	0,4 g. »
	3) Eb : 120°-145°. . .	0,3 g. »

Les fractions 1 et 3 cristallisent bientôt.

Fraction 1 : on obtient des paillettes blanches fondant à 44°-45° seules ou en mélange avec de la paratoluidine authentique (F : 44°-45°).

Le picrate cristallise dans l'alcool en prismes jaune pâle F : 180°-181 seul ou mélangé au picrate de paratoluidine authentique (F : 180°-181°)

(Straus et Ackermann (71) indiquent F : 180°-181°). Cette première fraction est donc de la paratoluidine récupérée.

Fraction 3 : on obtient des aiguilles blanches qu'on recristallise dans l'alcool aqueux F : 63°. Pfitzinger (72) indique F : 63°-64° pour la forme hydratée de triméthyl-2.4.6 quinoléine.

Le picrate cristallise dans l'alcool en longues aiguilles jaunes F : 200°-201° (Pfitzinger (*loc. cit.*), indique F : 200°-201°). Cette fraction 3) est donc constituée de triméthyl-2.4.6 quinoléine.

Chlorobuténone et aniline. Chlorhydrate de phénylamino-4 phénylimino-2 butène-3. $C_{16}H_{17}N_2Cl$:

$$C_6H_5 - NH - CH = CH - C(CH_3) = N - C_6H_5, HCl.$$

On dissout dans 25 cm³ d'alcool, 5 g. de méthyl chlorovinyl cétone et 9 g. d'aniline fraîchement distillées. Un léger dégagement de chaleur se produit et, après quelque temps, le produit de la réaction commence à cristalliser. La précipitation complète est assez longue (24 heures). Après recristallisation dans l'alcool, on obtient de petites tables jaune canari, F : 194°. Rendement environ 8-10 g.

Anal. : Tr. o/o : C, 70,1 ; H, 6,5 ; N, 10,45 ; Cl, 13,3. — Calc. pour $C_{16}H_{17}N_2Cl$: C, 70,45 ; H, 6,3 ; N, 10,25 ; Cl, 13,0.
Maximum d'absorption à 370 mμ ; $\varepsilon = 37\,500$.

Cyclisation en méthyl-2 quinoléine (quinaldine). $C_{10}H_9N$. — A la manière habituelle, on chauffe 2 heures à 140° une solution de 2,3 g. du composé précédent dans 8 cm³ d'acide sulfurique concentré. En fractionnant les bases azotées, on obtient un peu d'aniline, puis 0,4 g. de quinaldine. Picrate : longues aiguilles jaunes (alcool), F : 190°-191°. La littérature indique F : 190°-191° pour le picrate et la quinaldine (Le picrate de lépidine (méthyl-4 quinoléine) fond à 207°-208°).

En chauffant directement une molécule d'aniline et une molécule de chlorobuténone dans l'acide sulfurique concentré, on n'obtient pas de quinaldine mais récupère seulement l'aniline.

Chlorobuténone et p.*toluidine.* p.*Tolylamino-1 butène-1 one-3.* $C_{11}H_{13}ON$:

$$p.CH_3 - C_6H_4 - NH - CH = CH - CO - CH_3.$$

On dissout dans 25 cm³ d'alcool, 5 g. de chlorobuténone et 10,3 g. de *p.*toluidine. La réaction est vive ; le composé formé précipite bientôt. Après quelque temps, on refroidit à 0° et filtre les cristaux. En ajoutant de l'eau au filtrat, on peut obtenir une nouvelle récolte (environ 8 g. en tout). Après quelques recristallisations dans l'alcool à 50 o/o, on obtient de très fines aiguilles soyeuses presque incolores. F : 111°-112°.

Anal. : Tr. o/o : C, 75,55, 75,55 ; H, 7,4, 7,45 ; N, 8,1, 8,05. — Calc. pour $C_{11}H_{13}ON$: C, 75,5 ; H, 7,5 ; N, 8,0.
Maximum d'absorption à 340 mμ ; ε = 22 000.

Chlorobuténone et acide p.*aminobenzoïque. p.Carboxyphényl-amino-1 butène-1 one-3.* $C_{11}H_{11}O_3N$:

$$p.HOOC-C_6H_4-NH-CH=CH-CO-CH_3.$$

On ajoute une solution de méthyl β-chlorovinyl cétone (2,3 g.) dans 10 cm³ d'alcool à une solution chaude d'acide paraminobenzoïque (6 g.) dans l'alcool (20 cm³), l'acide paraminobenzoïque est, en effet, peu soluble dans l'alcool à froid. La réaction est vive et l'on voit se déposer des cristaux que l'on rassemble (4,0 g.). Le produit obtenu est très peu soluble dans les solvants organiques. Par recristallisation dans l'eau, on obtient de très petites aiguilles jaune clair, F : 216° (déc.).

Anal. : Tr. o/o : C, 64,35 ; H, 5,4 ; O, 23,4. — Calc. pour $C_{11}H_{11}O_3N$: C, 64,35 ; H, 5,95 ; O, 23,7.
Maximum d'absorption à 345 mμ ; ε = 35 000.

Un essai de cyclisation dans les conditions habituelles ne donna que de l'acide paraminobenzoïque.

Chlorobuténone et β-naphtylamine. Chlorhydrate de β-naphtyl-imino-2 β-naphtylamino-4 butène-3. $C_{24}H_{21}N_2Cl$:

$$\beta.C_{10}H_7-NH-CH=CH-C(CH_3)=N-(\beta)C_{10}H_7,\ ClH.$$

On ajoute 5 g de chlorobuténone dissoute dans 10 cm³ d'alcool, à une solution chaude de β-naphtylamine (15 g.) dans 100 cm³ d'alcool (la β-naphtylamine n'étant pas très soluble dans l'alcool à froid). Après 2 jours de repos, la solution est rouge foncé. On ajoute alors de l'eau, ce qui provoque la séparation d'une huile lourde qui ne tarde pas à cristalliser par trituration. On filtre les cristaux et les lave à l'alcool dilué, F : 160°-170°. Rendement 12,5 g. Pour purifier ce produit on le dissout dans un peu d'alcool chaud et ajoute de l'éther. On obtient ainsi des paillettes jaune foncé. F : 198°.

Anal. : Tr. o/o : C, 76,7 ; H, 5,85 ; N, 7,75, 7,75. — Calc. pour $C_{24}H_{21}N_2Cl$: C, 77,3 ; H, 5,7 ; N, 7,5 ; Cl, 9,5.
Maximum d'absorption à 370 mμ ; ε = 31 500.

TROISIÈME PARTIE

CÉTONES β.β-DICHLOROVINYLIQUES ET PASSAGE AUX ESTERS ACYLACÉTIQUES

Sir Ian Heilbron, Jones et Julia (34) préparèrent la méthyl β.β-dichlorovinylcétone (I) par la réaction de Friedel sur le dichloréthylène asymétrique. Ils préparèrent une série de carbinols (II) où

(I) $CH_3 - CO - CH = CCl_2$ $\qquad$ $R - C(CH_3)(OH) - CH = CCl_2$ (II)

R était saturé ou acétylénique. Malheureusement, le réarrangement de (III) en (IV) ne se produisit pas, même en employant des conditions assez vigoureuses. Ceci était probablement dû à l'influence des atomes de chlore déjà considérée plus haut. Les carbinols considérés sont très stables :

(III) $R - C \equiv C - C(CH_3)(OH) - CH = CCl_2$

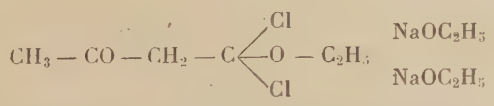
$R - C \equiv C - C(CH_3) = CH - COOH$ (IV)

J'ai essayé de tourner cette difficulté en appliquant à ces carbinols la méthode qui, industriellement, sert à transformer le trichloréthylène en acide monochloracétique :

$$ClCH = CCl_2 \rightarrow ClCH = CCl - OC_2H_5 \rightarrow ClCH_2 - COOC_2H_5.$$

En faisant agir l'éthylate de sodium sur le carbinol (II, R : CH_3), j'ai bien constaté la formation de chlorure de sodium et le dégagement d'un gaz qui était peut-être du chlorure d'éthyle, mais je ne pus isoler l'acide β.β-diméthylacrylique qui aurait dû se former par déshydratation de l'hydroxy-acide intermédiaire.

Par contre, l'action de l'éthylate de sodium sur les cétones β.β-dichlorovinyliques elles-mêmes, donna facilement les esters acylacétiques correspondants. Au point de vue du mécanisme de la réaction, il y a probablement, en présence d'un catalyseur alcalin, addition d'alcool sur la double liaison activée par le carbonyle :



il y aurait ensuite, soit formation de chlorure de sodium et départ d'éther, soit, plus probablement, départ de chlorure d'éthyle.

Pour étudier cette réaction, j'ai donc préparé les méthyl, éthyl et phényl β.β-dichlorovinyl cétones. La première cétone permet de suivre l'influence de la substitution par du chlore en β sur les propriétés optiques des vinylcétones :

	$\lambda_{max.}$ mμ	$\varepsilon_{max.}$
	—	—
$CH_3 - CO - CH = CH_2$ (75) . . .	210	7 000
$CH_3 - CO - CH = CHCl$ (75) . . .	228	10 000
$CH_3 - CO - CH = CCl_2$.	239-242	12 000

On voit nettement l'influence auxochromique et bathochromique de la substitution par du chlore.

La préparation, aisée pour les cétones méthylée et éthylée, dut être modifiée dans le cas de la cétone phénylée à cause de l'insolubilité du complexe formé par le chlorure de benzoyle et le chlorure d'aluminium.

Les trois cétones réagirent vivement avec l'éthylate de sodium dans l'alcool et on obtint ainsi les esters acylacétiques correspondants (voir Partie expérimentale). Cette méthode de préparation des esters β-cétoniques donne un produit pur sans nécessiter de difficiles rectifications comme la méthode de Claisen qui, surtout dans le cas de la condensation de deux esters différents, donne un mélange duquel il n'est pas toujours facile d'isoler le produit désiré pur.

On peut rapprocher cette réaction de celle qui donne les acétals β-cétoniques à partir des cétones β-chlorovinyliques :

$$R - CO - CH = CHCl \xrightarrow[NaOH]{CH_3OH} R - CO - CH_2 - CH(OCH_3)_2 \quad (52)$$

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dichloro-1.1-éthylène. $C_2H_2Cl_2$ (76). — La méthode suivante s'est montrée commode pour préparer rapidement au laboratoire des quantités appréciables de dichloro-1.1 éthylène sans utiliser d'autoclave comme dans le brevet mentionné.

Un ballon de 2 litres à trois tubulures, muni d'un bon agitateur à joint de mercure et d'une colonne à distiller de 80 cm. de longueur et de section assez large, est placé dans un bain d'eau. Un bon réfrigérant descendant condensera le produit volatil formé. On place dans le ballon un lait de chaux fabriqué à partir de 100 g. de chaux vive et environ 1/2 litre d'eau et refroidi, puis 204 g. de trichloro-1.1.2 éthane. On agite vigoureusement à la température ordinaire pendant 1,5 heure puis, tout en continuant à agiter, on élève la température

du bain d'eau jusqu'à 85° et l'y maintient. Le dichloréthylène distille lentement avec un peu d'eau, l'opération dure environ 2 heures. On sépare le produit brut (125 g.), le lave à l'eau et le sèche sur chlorure de calcium en présence d'hydroquinone. On rectifie avec une bonne colonne et obtient finalement 100 g. de dichloro-1.1 éthylène, liquide incolore. Eb : 33°.

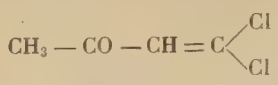
Le dichloréthylène asymétrique ou chlorure de vinylidène peut être conservé plusieurs mois en présence d'hydroquinone, de préférence à 0°. Il se forme une petite quantité de polymère blanchâtre qu'on peut séparer par simple filtration.

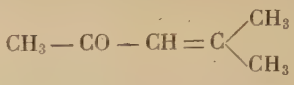
Méthyl β.β-dichlorovinylcétone. $C_4H_4OCl_2$ (34). — On ajoute lentement du chlorure d'aluminium finement pulvérisé (50 g.) à du chlorure d'acétyle (50 g.) refroidi dans un mélange réfrigérant et bien agité. On remplace alors le mélange réfrigérant par un bain d'eau à la température ordinaire et fait tomber goutte à goutte du chlorure de vinylidène (30 g.) (l'opération dure environ 1 heure et demie). Le mélange devient tout d'abord homogène et assez fluide, puis ensuite très visqueux vers la fin de la réaction. Après avoir agité pendant 1 heure de plus, on fait tomber peu à peu le contenu du ballon sur de la glace pilée (600 g.) en agitant bien. Une huile lourde se sépare qui, bientôt, cristallise en longues aiguilles blanches fondant à la température ordinaire. On dissout ce produit dans le tétrachlorure de carbone et extrait la solution aqueuse six fois avec le même solvant. Les solutions organiques réunies (250 cm^3) après deux lavages à l'eau sont placées dans un ballon à distiller d'un litre, 250 cm^3 d'eau chaude sont ajoutés et le mélange est entraîné à la vapeur. Le tétrachlorure de carbone, puis la cétone, distillent. A la fin de la distillation, le contenu du ballon est clair et presque incolore. On sépare la couche organique dans le distillat et extrait la couche aqueuse deux fois au tétrachlorure. Après lavage à l'eau, on sèche sur sulfate de soude à 0° en présence de traces d'hydroquinone et d'oxyde de magnésium. On évapore le solvant au-dessous de 30° à travers une colonne de Vigreux de 30 cm. On enlève ensuite la colonne et distille la cétone rapidement (38 g.). On rectifie aussitôt pour obtenir la méthyldichlorovinylcétone : liquide incolore d'odeur assez piquante. Eb : 55° sous 14 mm. ; $n_D^{19} = 1{,}4950$.

Sir Ian Heilbron, Jones et Julia (34) donnent Eb : 58° sous 15 mm. ; 45° sous 10 mm. ; $n_D^{20} = 1{,}4940$.

Cette cétone se conserve beaucoup mieux que la méthyl β-chlorovinylcétone. Elle ne décolore une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone que très lentement, comme d'ailleurs son homologue supérieur $C_2H_5 - CO - CH = CCl_2$. Cela pourrait être dû à l'empêchement stérique considérable des deux atomes de chlore. J'ai

alors essayé de comparer le comportement de cette cétone à celui de l'oxyde de mésityle. On sait en effet que les groupes chlore et





méthyle ont des encombrements spatiaux très voisins ; en fait, on les considère comme isostères (77).

Or l'addition de quelques gouttes d'oxyde de mésityle décolore instantanément la solution de brome. On est donc amené à conclure que la faible réactivité des dichlorovinyl cétones n'est pas due uniquement à l'empêchement stérique. Probablement, la forte attraction qu'exercent les deux atomes de chlore sur les électrons du système fait perdre à la double liaison son caractère éthylénique. Car qu'est-ce qu'une double liaison sinon un endroit, dans une molécule, où il y a des électrons relativement libres. Si ceux-ci sont presque bloqués par l'attraction exercée par les chlores, tout se passera comme si le composé était saturé.

La 2.4-dinitrophénylhydrazone cristallisa dans le benzène en prismes rouge orangé. F : 195°. Sir Ian Heilbron, Jones et Julia (*loc. cit.*) donnent F : 195°.

Ethyl β.β-dichlorovinyl cétone. $C_5H_6OCl_2$. — D'une façon analogue, à partir de chlorure de propionyle (100 g.), de chlorure d'aluminium (100 g.) et de dichloréthylène (75 g.), on obtient 56 g. d'éthyl β.β-dichlorovinyl cétone, liquide incolore. Eb : 68° sous 12 mm. ; $n_D^{22} = 1{,}4900$.

Anal. : Tr. o/o : C, 38,55 ; H, 4,08. — Calc. pour $C_5H_6OCl_2$: C, 39,25 ; H, 3,95.
Maximum d'absorption à 240 mμ ; ε = 12 000.

La 2.4-dinitrophénylhydrazone fut obtenue aisément et cristallisa dans le benzène en prismes rouge vif. F : 154°.

Anal. : Tr. o/o : N, 16,6, 16,6. — Calc. pour $C_{11}H_{10}O_4N_4Cl_2$: N, 16,8.
Maximum d'absorption à 376 mμ ; ε = 31 500.

Phényl β.β-dichlorovinyl cétone. $C_9H_6OCl_2$. — On ajoute du chlorure d'aluminium finement pulvérisé (25 g.) à un mélange de chlorure de vinylidène (50 g.) et de chlorure de benzoyle (27,5 g.) refroidi à 0° et bien agité. On agite encore pendant 3 heures à la température ordinaire et verse la masse visqueuse sur de la glace pilée. On reprend le produit organique qui se sépare avec du chloroforme et extrait la solution aqueuse avec le même solvant. Après lavage à l'eau et séchage sur sulfate de sodium, on évapore le solvant sous pression réduite et distille rapidement la cétone sous 15 mm. (28 g.).

On refractionne aussitôt pour obtenir la phényl β.β-dichlorovinyl cétone, liquide très légèrement jaunâtre, visqueux, à odeur un peu piquante. Eb : 82° sous 0,2 mm. ; $n_D^{19} = 1,5936$.

Anal. : Tr. o/o : C, 53,2 ; H, 3,1. — Calc. pour $C_9H_6OCl_2$: C, 53,75 ; H, 3,0.

Maximum d'absorption à 264 mμ ; $\varepsilon = 16\,000$.

La 2.4-dinitrophénylhydrazone fut recristallisée dans le benzène : aiguilles rouges, F : 170°-171°.

Anal. : Tr. o/o : N, 14,5. — Calc. pour $C_{15}H_{10}O_4N_4Cl_2$: N, 14,65.

Maximum d'absorption à 254 et 378 mμ ; inflexion à 268 mμ ; ε = respectivement 19 000, 31 500 et 17 500.

Acétylacétate d'éthyle à partir de méthyl β.β-dichlorovinyl cétone. $C_6H_{10}O_3$. — On ajoute lentement une solution de méthyl β.β-dichlorovinyl cétone (4 g.) dans l'alcool (15 cm³) à une solution de sodium (3 g.) dans l'alcool absolu (80 cm³) en refroidissant de façon à maintenir la température au-dessous de 25°. Du chlorure de sodium précipite. Après 1 heure de repos, on jette dans l'eau, acidifie avec de l'acide sulfurique 2N et extrait à l'éther. On lave la solution éthérée à l'eau, sèche sur sulfate de sodium et évapore le solvant. Le résidu donne à la distillation de l'ester acétylacétique (1,5 g.) : Eb : 75°-78° (presque tout à 78°) sous 15 mm. ; $n_D^{20} = 1,4180$.

La littérature indique Eb : 74° sous 14 mm. ; $n_D^{16} = 1,4197$.

La semicarbazone fut préparée aisément et recristallisée dans l'éther anhydre : fines aiguilles blanches. F : 129° seules ou mélangées avec un échantillon authentique (78).

Propionylacétate d'éthyle. $C_7H_{12}O_3$. — On ajoute lentement en refroidissant 20 g. d'éthyl β.β-dichlorovinyl cétone dans 50 cm³ d'alcool à une solution de sodium (6 g.) dans l'alcool absolu (150 cm³). En opérant comme précédemment, on obtient le propionylacétate d'éthyle (12 g.) : liquide incolore : Eb : 85° sous 15 mm. ; $n_D^{19} = 1,4264$.

Blaise (79) indique Eb : 91°-92° sous 17 mm.

Par action de la phénylhydrazine fraîchement distillée en proportions équimoléculaires, on obtient après recristallisation dans l'alcool aqueux des cristaux blancs. F = 99°-100°. Blaise (*loc. cit.*) indique F : 100° pour l'éthyl-3 phényl-1 pyrazolone-5.

Benzoylacétate d'éthyle. $C_{11}H_{12}O_3$. — De la même façon, à partir de phényl β.β-dichlorovinyl cétone (12 g.) et de sodium (4,5 g.) dans l'alcool (100 cm³) on obtient le benzoylacétate d'éthyle qu'on distille sous pression réduite. Huile incolore. Eb : 91°5 sous 0,1 mm. ; $n_D^{16} = 1,5368$.

Claisen (80) indique pour ce composé Eb : 147°-149° sous 12 mm. ; $n_D^{16} = 1{,}531$.

Par chauffage avec de la phénylhydrazine, on obtient des cristaux blancs fondant à 137°. Knorr (81) indique F : 137° pour la diphényl-1.3 pyrazolone-5.

BIBLIOGRAPHIE

1. Sir Ian Heilbron, Pedler Lecture. *J. Chem. Soc.*, 1948, 386.
2. I. G. — Brev. angl., 466 891. *Chem. Zentr.*, 1938, I, 1875.
3. Cornillot et Alquier. — *C. R.*, 1935, **201**, 837.
4. I. G. — Brev. all., Nelles et Bayer, 642 147, *Chem. Zentr.*, 1937, II, 2597.
5. Goudet et Schenker. — *Helv.*, 1927, **10**, 132.
6. Friedel et Ladenburg. — *Annalen*, 1867, **142**, 310.
7. Hurd, Meinert et Spence. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 1141.
8. Chauvelier. — *Ann. Chim.*, 1948 [12], **3**, 393.
9. Catch, Elliot et Jones. — *J. Chem. Soc.*, 1948, 278.
10. Favorski. — *J. prakt. Chem.*, 1888 [2], **37**, 252.
11. Krapiwin. — *Chem. Zentr.*, 1910, I, 1335.
12. Jones et McCombie. — *J. Chem. Soc.*, 1943, 261.
13. Heilbron, Jones et Raphaël. — *J. Chem. Soc.*, 1943, 264.
14. Heilbron, Johnson, Jones et Raphaël. — *J. Chem. Soc.*, 1943, 265.
15. Heilbron, Jones et Raphaël. — *J. Chem. Soc.*, 1943, 268.
16. Heilbron, Jones et McCombie. — *J. Chem. Soc.*, 1944, 134.
17. Heilbron, Jones et Raphaël. — *J. Chem. Soc.*, 1944, 136.
18. Heilbron, Jones et Weedon. — *J. Chem. Soc.*, 1944, 140.
19. Cymerman, Heilbron, Johnson et Jones. — *J. Chem. Soc.*, 1944, 141.
20. Cymerman, Heilbron et Jones. — *J. Chem. Soc.*, 1944, 144.
21. Heilbron, Jones, Lacey, McCombie et Raphaël. — *J. Chem. Soc.*, 1945, 77.
22. Heilbron, Jones et Weedon. — *J. Chem. Soc.*, 1945, 81.
23. Heilbron, Jones, McCombie et Weedon. — *J. Chem. Soc.*, 1945, 84.
24. Heilbron, Jones, McCombie et Weedon. — *J. Chem. Soc.*, 1945, 88.
25. Cymerman, Heilbron et Jones. — *J. Chem. Soc.*, 1945, 90.
26. Heilbron, Jones et Koch. — *J. Chem. Soc.*, 1942, 735.
27. Braude et Jones. — *J. Chem. Soc.*, 1945, 498.
28. Oroshnik et Mebane. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2062.
29. Dimroth. — *Ang. Chem.*, 1939, **52**, 545.
30. Woodward. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 72.
31. Bowden, Heilbron, Jones et Weedon. — *J. Chem. Soc.*, 1945, 39.
32. Bowden, Braude, Jones et Weedon. — *J. Chem. Soc.*, 1945, 45.
33. Jones et Weedon. — *J. Chem. Soc.*, 1946, 937.
34. Sir Ian Heilbron, Jones et Julia. — *J. Chem. Soc.*, 1949, 1430.
35. Prévost. — *Ann. Chim.*, 1928 [10], **10**, 113.

36. Julia. — *C. R.*, 1948, **227**, 1374; Sir Ian Heilbron, Jones, Julia et Weedon. — *J. Chem. Soc.*, 1949, 1823.
37. Arens et van Dorp. — *Recueil Trav. Chim. Pays-Bas*, 1948, **67**, 973.
38. Djerassi. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 1003.
39. Dupont et Labaune. — *Chem. Zentr.*, 1910, II, 734.
40. Sung Wou Seng. — *Ann. Chim.*, 1924 [10], **1**, 343.
41. Delaby et Allegre. — *C. R.*, 1931, **192**, 1467.
42. Jacobs, Cramer et Hanson. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 223.
43. Panizzi. — *Gaz. Chim. It.*, 1947, **77**, 549; *Chem. Abstr.*, 1948, **42**, 5877.
44. Young et Lane. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 2051; 1938, **60**, 847.
45. Baudrenghien. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1922, **31**, 160.
46. Lee Irvin Smith et Howard. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 165.
47. Vaughn, Vogt et Nieuwland. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 2120.
48. Fischer, Ertel et Lœwenberg. — *Ber.*, 1931, **64**, 30.
49. Reppe. — *Experentia*, 1949, **5**, 93.
50. Bishop, Sinclair et Claisen. — *Annalen*, 1894, **281**, 361.
51. Rupe et Iselin. — *Ber.*, 1916, **49**, 29.
52. Nelles. — I. G., D. R. P., 650 359, *Chem. Zentr.*, 1937, II, 3381.
53. Yabukovitch et Merkulova. — *J. Gen. Chem.*, 1946, **16**, 55; *Chem. Abstr.*, 1947, **41**, 91.
54. Julia. — *C. R.*, 1949, **228**, 1807.
55. Craig. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 1458.
56. Taylor et Baker. — *Sidgwick's Organic Chemistry of Nitrogen*. Oxford, 1937, 155.
57. Claisen. — *Ber.*, 1903, **36**, 3667.
58. Viguier. — *Ann. Chim.*, 1913 [8], **28**, 497.
59. Jacques. — *Ann. Chim.*, 1945 [11], **20**, 322.
60. Knœvenagel. — *Ber.*, 1923, **56**, 2414.
61. Combes. — *C. R.*, 1887, **106**, 142.
62. Combes. — *Bull.*, 1888, **49**, 89.
63. Roberts et Turner. — *J. Chem. Soc.*, 1927, 1832.
64. Campbell. — U. S. P. 2 451 610, *Chem. Abstr.*, 1949, **43**, 1443.
65. Blaise et Maire. — *C. R.*, 1907, **144**, 93.
66. Blaise et Maire. — *Bull.*, 1908, **3**, 667.
67. König. — *Ber.*, 1923, **56**, 1853.
68. Petrow. — *J. Chem. Soc.*, 1942, 693.
69. *Organic Syntheses*, vol. **28**, 49.
70. McConnan. — *Ber.*, 1904, **37**, 3527.
71. Straus et Ackermann. — *Ber.*, 1910, **43**, 604.
72. Pfitzinger. — *J. prakt. Chem.*, 1888 [2], **38**, 41.
73 Bowden, Braude et Jones. — *J. Chem. Soc.*, 1946, 945.
74. Combes. — *Ann. Chim.*, 1887 [6], **12**, 213.
75. Bowden, Braude et Jones. — *J. Chem. Soc.*, 1946, 948.
76. I. G. — Brev. Fr., 702 361, *Chem. Zentr.*, 1931, II, 1191.
77. Erlenmeyer. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1948, **30**, 792.
78. Satish Chandra De. — *Quart. J. Ind. Chem. Soc.*, 1926, **3**, 30; *Chem. Abstr.*, 1927, **21**, 2128.
79. Blaise. — *C. R.*, 1901, **132**, 978.
80. Claisen. — *Annalen*, 1897, **291**, 67.
81. Knorr et Klotz. — *Ber.*, 1887, **20**, 2546.

ÉTUDE DES RELATIONS ENTRE LA FLUORESCENCE ET LA NATURE DES SUBSTITUANTS SUR LA MOLÉCULE DE L'ACRIDONE

Par Lucien VILLEMEY

II. — FLUOROMÉTRIE

Dans un premier mémoire (1), nous avons décrit la préparation d'un certain nombre de dérivés de substitution de l'acridone, à un grand degré de pureté. Nous examinerons maintenant les propriétés de ces composés, au point de vue de la fluorescence de leurs solutions.

THÉORIE DE LA FLUORESCENCE

Définition. — Nous dirons qu'une substance est fluorescente dans le cas le plus général, lorsque, soumise à un rayonnement défini, elle réémet une lumière dont le maximum d'émission a une longueur d'onde supérieure au maximum d'absorption des radiations excitatrices (1, 2, 3, 4).

Nous la distinguerons de la phosphorescence en disant qu'elle a une durée généralement plus brève qui est pratiquement indépendante de l'action de la température, contrairement à ce qui se passe pour la phosphorescence (5).

Dans le cas de matières colorantes fluorescentes, il existe en général dans le proche ultra-violet une bande d'absorption intense qui permet d'exciter une fluorescence dont le maximum d'émission est le plus

(1) *Annales de Chimie*, 1950, 5. 570.

souvent dans la partie visible du spectre (parfois dans l'ultra-violet proche, ou plus rarement dans l'infra-rouge).

Considérations théoriques sur le mécanisme de la fluorescence. — Nous nous bornerons à rappeler en quelques mots la conception moderne du mécanisme de la fluorescence, due en particulier aux travaux de J. et F. Perrin (6, et 22 à 27).

Les théories actuellement admises associent l'absorption et la réémission de l'énergie sous forme de lumière à des passages non continus des molécules entre deux états définis d'énergie (7).

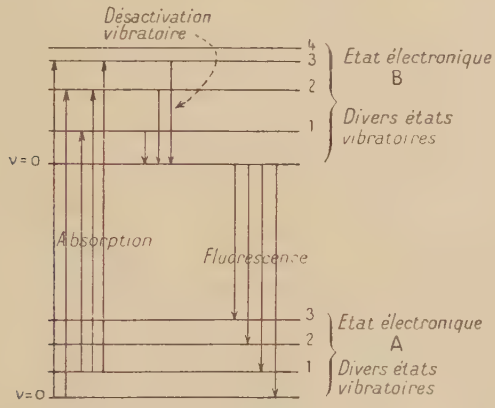


Fig. 1. — Théorie de la fluorescence.

Supposons une molécule à l'état électronique A (8). Son énergie est E_1. Sous l'influence d'une radiation, elle subit une modification de son état énergétique initial, l'amenant à un état B dont l'énergie est E_2, telle que :

$$E_2 - E_1 = h\nu$$

h étant la constante universelle de Planck, $= 6{,}624.10^{-27}$ erg.-sec. Cette relation n'est valable que dans le cas où le changement d'état comporte un changement du moment (permanent ou induit) de la molécule. En première approximation, l'énergie interne d'une molécule peut être considérée comme la somme des énergies correspondant aux mouvements électroniques à l'intérieur de la molécule, aux mouvements vibratoires des atomes constitutifs de cette molécule, et aux mouvements de rotation.

Considérons (fig. 1), dans les deux états électroniques A et B, divers niveaux d'énergie correspondant pour chacun des deux états électroniques à divers états vibratoires de la molécule. L'absorption

aux températures habituelles correspond au passage de l'état électronique A — en partant des divers états vibratoires les plus bas et arrivant dans l'état électronique B — à divers états vibratoires. Il y aurait ensuite, à l'intérieur même de cet état électronique B, une désactivation partielle sans émission de lumière qui se produit très rapidement en raison des chocs des molécules entre elles. La fluorescence correspondant à un retour de l'état vibratoire le plus bas de l'état électronique B, aux divers états vibratoires de l'état électronique A. avec restitution sous forme de lumière de l'énergie accumulée par absorption, et retour à l'état initial.

Par suite de la désactivation vibratoire qui s'est produite dans l'état électronique supérieur, il se trouvera, parmi les quanta émis par fluorescence, certains d'entre eux qui seront inférieurs à certains de

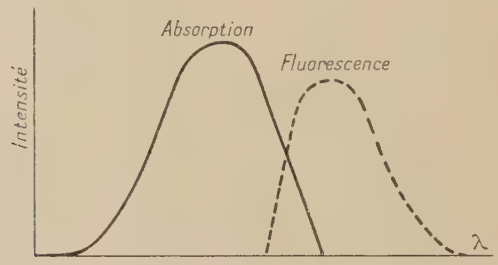


Fig. 2. — Absorption et fluorescence.

ceux absorbés, de sorte que la fréquence de la lumière émise peut être plus grande que celle de la lumière absorbée, ce qui explique la représentation classique de la relation entre l'absorption et la fluorescence par deux courbes pouvant empiéter l'une sur l'autre (5, 9) (fig. 2).

Cette théorie donne entre autres une explication de la loi de Stokes telle qu'on l'énonce actuellement et que l'on peut considérer comme caractéristique de la fluorescence (1 à 4). C'est la loi de Stokes qui nous a servi de définition pour la fluorescence.

Ces quelques notions rappelées, nous envisagerons maintenant la façon dont nous avons conduit l'étude des phénomènes de fluorescence, en vue de l'établissement d'une relation entre ces derniers et la nature du substituant en série acridonique.

La fluorescence dépend en effet de nombreux facteurs.

On peut étudier pour un même produit en solution :

— L'influence de la pureté ;

— L'influence de la concentration ;

— L'influence de la nature du solvant ;

— L'influence du *p*H de la solution ;

— L'inhibition de la fluorescence par certaines substances ;
— Et des influences plus particulières, comme celle des champs électriques par exemple.

On peut comparer pour des produits de constitution différente :
— L'intensité de la lumière de fluorescence ;
— La composition spectrale de la lumière émise ;
— L'absorption et la zone d'excitation de la fluorescence.

Il est donc nécessaire de fixer certaines de ces données pour étudier la variation des autres. C'est ainsi que nous avons examiné pour chacun de nos dérivés :

1° La variation de l'intensité de la fluorescence en fonction de la concentration. C'est cette étude que nous avons dénommée « Fluorométrie » ;

2° La composition spectrale de la lumière de fluorescence ;

3° L'absorption présentée par les solutions de nos produits, pour vérifier les lois de correspondance entre la lumière absorbée et la lumière émise.

Ces études individuelles faites sur des dérivés monosubstitués de l'acridone, en position déterminée, nous ont permis de comparer l'influence de divers substituants sur la fluorescence dans cette série.

La « Fluorométrie » fait seule l'objet du présent mémoire. Les résultats de l'étude spectrographique seront publiés ultérieurement.

VARIATION DE L'INTENSITÉ DE LA FLUORESCENCE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DES SOLUTIONS

GÉNÉRALITÉS

Explication du phénomène d'après la théorie de la fluorescence

Stokes avait déjà remarqué en 1858 (10) que la fluorescence variait en fonction de la concentration de la solution en substance fluorescente. Les premières mesures à ce sujet datent de 1910. Elles ont été faites par Ley et Engelhardt sur une solution alcoolique de phénol (11).

D'une façon générale, pour un solvant et une épaisseur de solution donnés, la fluorescence augmente en même temps que la concentration, puis elle diminue après passage par un maximum pour une concentration particulière que l'on appelle « concentration optimum ».

D'après la théorie de la fluorescence que nous avons brièvement exposée précédemment, la seconde phase du processus, c'est-à-dire la désactivation vibratoire sans émission de radiation, va nous permettre

de donner une explication de ce phénomène en même temps que de l'inhibition de la fluorescence dont il est un cas particulier.

La fluorescence peut être fortement diminuée :

1° Par la présence d'ions ou de molécules incolores, même s'ils n'ont pas la moindre action chimique sur la molécule fluorescente. C'est le cas par exemple des ions minéraux : iodure, sulfocyanure, sulfure et de certains autres à caractère réducteur, ou de molécules organiques à effet antioxygène comme l'hydroquinone, la résorcine (12).

2° Par la présence de molécules colorées qui elles-mêmes ne sont pas obligatoirement fluorescentes, mais dont le spectre d'absorption contient des bandes voisines de celles de la molécule fluorescente : par exemple le bleu de méthylène agit comme inhibiteur de fluorescence vis-à-vis d'une solution de bleu fluorescent, l'éosine abaisse également très fortement la fluorescence de l'uranine. C'est ce phénomène que J. Perrin désigne du nom d' « induction moléculaire par résonance » (13).

3° Par concentration de la solution fluorescente, ce qui est en somme un cas identique au précédent, les molécules à l'état électronique le plus bas, A, agissent comme désactivantes des molécules à l'état électronique supérieur B. Cette désactivation se fera d'autant plus facilement qu'une molécule « activée » sera plus rapprochée d'une molécule à l'état initial.

Ces résultats expérimentaux peuvent se traduire dans une théorie mathématique dont on trouvera un exposé clair dans un article de Boutaric (14). Nous donnerons ici un résumé de cette théorie, adapté aux nouvelles conceptions moléculaires, ainsi que les résultats des calculs que nous avons directement vérifiés.

Notion de pouvoir de fluorescence. — Considérons un volume dv de la solution fluorescente suffisamment petit pour que le flux excitateur I qu'il reçoit, puisse y être considéré comme uniforme. Il contient en solution une masse dm de substance fluorescente à la concentration $c = \frac{dm}{dv}$.

On définit, selon F. Perrin (15) :

1) *Le pouvoir de fluorescence rapporté à l'unité de volume* $\varphi = \frac{d\mathrm{F}}{\mathrm{I}dv}$, $d\mathrm{F}$ étant l'intensité du flux excitateur absorbé par le volume dv.

2) *Le pouvoir de fluorescence rapporté à l'unité de masse de substance fluorescente dissoute :* $\Phi = \frac{d\mathrm{F}}{\mathrm{I}dm}$.

3) *Le pouvoir de fluorescence limite ou pouvoir de fluorescence absolu :* Φ_0, qui sera le pouvoir de fluorescence rapporté à l'unité de masse, relatif à une solution infiniment diluée, c'est-à-dire dans

laquelle les molécules à l'état électronique supérieur B sont suffisamment éloignées des autres molécules pour ne pas subir de désactivation vibratoire par chocs.

Sans entrer dans les détails de la démonstration, nous rappellerons simplement que le rapport Φ / Φ_0 est égal au « rendement » de la fluorescence défini comme le rapport du nombre de photons émis par fluorescence au nombre des photons absorbés (Perrin). On démontre aussi qu'il est égal au rapport τ/τ_0, τ étant la durée de vie moyenne de la molécule activée à la concentration considérée, et τ_0 la limite de la durée de vie moyenne de la molécule activée, lorsque la concentration tend vers o. Lorsque nous disons « molécule activée », nous entendons « molécule à l'état électronique supérieur B ».

J. Perrin (17) a montré qu'une solution fluorescente émet des radiations avec une intensité proportionnelle au pouvoir de fluorescence de la substance dissoute.

F. Perrin a proposé la simple relation exponentielle suivante exprimant la relation entre le pouvoir de fluorescence et la concentration (15).

(1) $$\Phi = \Phi_0 . e^{-kc}$$

dans laquelle k est une constante qu'il appelle le « coefficient exponentiel d'affaiblissement du pouvoir de fluorescence en fonction de la concentration ». Il en déduit la valeur du pouvoir de fluorescence rapporté à l'unité de volume :

$$\Phi = c\Phi = \Phi_0 . c . e^{-kc}.$$

Il démontre que l'on peut aussi écrire :

(3) $$\Phi = \Phi_0 . e^{-\frac{c}{c_m}}.$$

c étant la concentration optima pour une cuve infiniment mince, et c la concentration molaire. Il donne ainsi à k une signification physique simple :

$$k = \frac{1}{c_m}.$$

Wawilow a montré (16) que si la loi de Perrin est exacte en première approximation, elle demande à être précisée aux très faibles concentrations. Il a remarqué que la courbe représentant le pouvoir de fluorescence en fonction de la concentration commence par un palier, et il a donné les deux expressions :

$\Phi = \Phi_0$ aux très faibles concentrations, jusqu'à une certaine valeur c_0 et $\Phi = \Phi_0 e^{-k(c - c_0)}$ pour les concentrations supérieures à c_0.

Ces expressions ont été vérifiées par Mlle Vitte (18). En réalité il

n'y a pas désaccord entre Wawilow et Perrin, comme l'ont démontré Boutaric et Bouchard (19). Il ne faut pas oublier en effet que les fluoromètres ne donnent pas directement les pouvoirs de fluorescence, mais l'intensité des flux lumineux de fluorescence ; il intervient dans ces conditions un autre facteur, c'est l'épaisseur de la cuve. Tandis que Wawilow a établi ses relations d'après les déterminations qu'il a faites au moyen de cuves minces, Perrin, au contraire, donne une expression théorique relative à une cuve d'épaisseur infinie. L'écart est d'autant plus sensible que la cuve est plus mince.

Un calcul montre que le logarithme de l'intensité du flux de fluorescence tend, après être passé par un maximum, vers une expression linéaire en fonction de la concentration, de la forme :

$$\log F = C^{te} - kc.$$

Le calcul suppose que la lumière de fluorescence est observée par la face d'entrée du rayon excitateur (14).

Or, dans le fluoromètre que nous avons construit, le flux de fluorescence est reçu perpendiculairement à la face opposée à la face d'entrée du rayon d'excitation, et ceci dans le double but d'une étude comparative de la concentration optimum de fluorescence des acridones portant divers substituants, et pour la mise au point d'une méthode de dosage de ces mêmes acridones aux faibles concentrations. Dans le cas de ce montage particulier, nous devons appliquer la formule complète relative à l'observation de la fluorescence en un point quelconque de la cuve contenant la solution fluorescente, formule qui a été calculée par Boutaric et Bouchard (19) :

$$\Phi = \frac{F}{I} b_0 \frac{e^{a_0 pc}}{1 - e^{-b_0 Hc}}$$

dans laquelle :

Φ représente le pouvoir de fluorescence,

F le flux de fluorescence,

I l'intensité du rayonnement excitateur,

H l'épaisseur de la cuve,

P la distance de la face d'entrée à laquelle se fait l'examen.

a_0 et b_0 représentent respectivement les coefficients d'absorption de la lumière d'excitation et de la lumière de fluorescence rapportés à l'unité de concentration ($a = a_0 c$, et $b = b_0 c$. a et b étant respectivement les coefficients d'absorption de la lumière d'excitation et de la lumière de fluorescence).

Dans le cas de l'observation de la fluorescence par la face opposée à la face recevant la lumière d'excitation, on a $p = H$.

D'autre part, si l'on admet que l'épaisseur de la cuve H est assez grande à partir d'une certaine concentration elle-même suffisante

pour qu'on puisse négliger le terme $e^{-b_0 Hc}$ devant l'unité, la relation ci-dessus s'écrira :

$$\Phi = \frac{F}{I} b_0 . e^{a_0 Hc}$$

d'où :

$$F = \frac{I\Phi}{b_0} . e^{-a_0 Hc}$$

$$\text{Log } F = \text{Cte} - a_0 Hc.$$

Donc, même dans ce cas, à partir d'une certaine concentration, le logarithme de l'intensité du flux de fluorescence est une fonction linéaire de la concentration. La faible solubilité de certains de nos produits ne nous a pas permis de vérifier cette proportionnalité pour tous les dérivés de l'acridone que nous avons préparés.

Appareillage.

On peut utiliser pour l'étude de la fluorescence soit des appareils visuels, soit des appareils photoélectriques, soit des appareils utilisant les plaques photographiques.

Si la question a déjà donné lieu à de nombreuses études, c'est que la fluorométrie peut être, dans certaines conditions et sous certaines réserves, utilisée à des déterminations analytiques quantitatives. Lorsqu'elle est applicable, elle donne de bons résultats et présente l'avantage d'une grande rapidité et d'une grande commodité d'emploi. Nous en verrons ci-après (p. 667) l'application à nos produits.

Description du nouveau fluoromètre à deux cellules photoélectriques utilisé pour nos mesures.

Montage

Cet appareil (1) comprend essentiellement (fig. 3) :

Une source d'excitation S constituée par une lampe à vapeur de mercure haute pression de 75 watts, à enveloppe en verre de Wood (HP W 75 de Philips). De cette lampe partent deux faisceaux A et B.

Le faisceau principal traverse successivement :

Un verre à l'oxyde de nickel arrêtant complètement toutes les radiations supérieures à 4 000 Å (filtre UG 2 de Schott) ;

(1) Ce dispositif a été mis au point au Laboratoire de Physique de la Société Francolor sous la direction de M. Mougeot.

Une cuve à faces parallèles F en verre Pyrex de 1 cm. d'épaisseur portée par une réglette coulissante, ce qui permet le remplacement rapide de cette cuve F par une autre identique F′ contenant une solution de concentration moyenne de façon que la cellule, toujours soumise à un rayonnement à peu près identique, conserve un « état de fatigue » sensiblement constant ;

Un coin neutre variable à contre-coin, solidaire d'un tambour gradué ;

Un écran de « Parilithe », résine phénoplastique pure, incolore, qui absorbe totalement l'ultra-violet, et qui est sensiblement neutre dans le spectre visible.

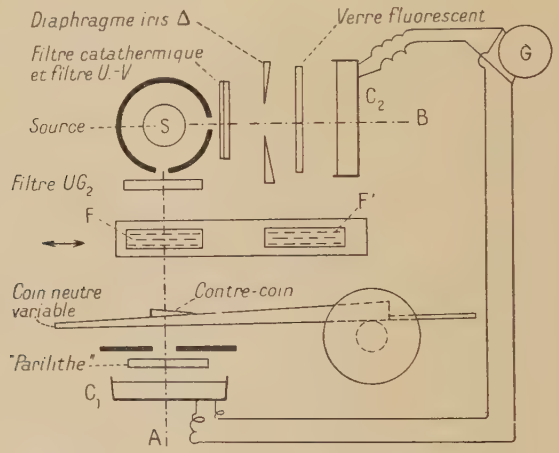


Fig. 3. — Fluoromètre à deux cellules photoélectriques montées « en pont ».

Ce premier faisceau arrive sur la cellule photoélectrique C_1, cellule à couche d'arrêt au sélénium (cellule LMT n° 3003).

Le faisceau secondaire B traverse successivement :

Un filtre catathermique ;

Un filtre laissant passer l'ultra-violet qui n'a pas besoin d'être d'une qualité exceptionnelle (nous avons employé ici le filtre UV 586 de Corning) ;

Un diaphragme iris Δ.

Ce faisceau arrive sur un écran fluorescent (dans notre montage le « Canari Fluorescent », n° 375 de Corning) placé devant la seconde cellule C_2. Les deux cellules sont ainsi soumises à des rayonnements de composition voisine. Le quotient de leurs intensités est constant, malgré les variations du flux excitateur. Les deux cellules sont reliées à un galvanomètre G par un montage en pont (le calcul montre que le montage des cellules en pont donne une plus grande sensibilité que

le montage en opposition si la résistance des cellules est supérieure à celle du galvanomètre, or la résistance de notre galvanomètre est de 97 ohms, celle des cellules de l'ordre d'un millier d'ohms). Ce montage, comme nous l'avons déjà dit, est pratiquement insensible aux variations de tension du secteur d'alimentation de la source excitatrice.

Mode opératoire

Soient F_n le flux lumineux provenant de la cuve contenant la solution fluorescente, et qui atteindrait la cellule C_1 en l'absence des filtres et du coin neutre, ce flux n'étant limité que par la diaphragmation du faisceau provenant des montures des filtres et du diaphragme du coin ;

t, le facteur de transmission constant des filtres interposés ;

t_n, le facteur de transmission du coin neutre au moment de l'équilibre du galvanomètre ;

F′ le flux qui atteint la cellule auxiliaire C_2, constant pour une position donnée du diaphragme Δ.

Lorsque le galvanomètre n'est parcouru par aucun courant, on a :

$$F_n t . t_n = kF'$$

et, pour deux déterminations successives :

$$F_1 t . t_1 = F_2 t . t_2 = kF'$$

d'où :

$$F_1 \ t_1 = F_2 . t_2.$$

α étant la valeur en densité optique du tambour gradué du coin pour la bande spectrale considérée, soient : x_1, x_2, ... les numéros de la graduation pour lesquels on a équilibre, correspondant aux concentrations c_1, c_2, ... d'une solution fluorescente. On a :

$$\alpha x_1 = \log \frac{1}{t_1} \qquad \text{ou} \qquad t_1 = 10^{-\alpha x_1}$$

$$\alpha x_2 = \log \frac{1}{t_2} \qquad \text{ou} \qquad t_2 = 10^{-\alpha x_2}$$

d'où :

$$F_1 . 10^{-\alpha x_1} = F_2 . 10^{-\alpha x_2}$$

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{10^{-\alpha x_2}}{10^{-\alpha x_1}} = 10^{\alpha (x_1 - x_2)}$$

$$\log \frac{F_1}{F_2} = \alpha (x_1 - x_2).$$

En réalité, la graduation régulière de notre tambour allant en

croissant pour les densités optiques décroissantes, nous avons dû utiliser pour nos calculs l'expression :

$$\log \frac{F_1}{F_2} = \alpha(x_2 - x_1). \qquad (1)$$

α a été déterminé au spectrophotomètre visuel Jobin et Yvon, et trouvé égal à 0,0026 pour le violet et le bleu, 0,0028 pour le jaune, et 0,0029 pour la radiation 550 mμ et au delà. Il n'est donc pas strictement neutre. Nous tiendrons compte de cette différence de densité optique vis-à-vis des diverses radiations dans nos calculs, selon la couleur dominante du spectre de fluorescence du produit examiné. Nous avons, d'autre part, vérifié que la graduation du tambour par rapport à la densité optique correspondante est parfaitement linéaire.

On pourra se reporter à l'une des concentrations c_0 prise au hasard, correspondant à une graduation x_0 du coin, ou choisie spécialement : la concentration optimum par exemple, et l'on détermine par la formule (1) ci-dessus, le rapport des intensités des flux de fluorescence pour les autres concentrations au flux F_0 correspondant à la concentration c_0.

On réunira dans un tableau pour chaque solution examinée :

Concentration mg./litre	x_n lu	$\alpha(x_0 - x_n)$	$\log \frac{F_n}{F_0}$	$\frac{F_n}{F_0} \cdot 100$

Si le coin neutre n'est pas suffisant dans un sens ou dans l'autre, on changera la sensibilité de l'appareil en modifiant l'ouverture du diaphragme iris sur le faisceau secondaire B.

1) *Examinons, à titre d'exemple, les mesures relatives à l'acridone.* — A la concentration de 25 mg./litre, on a équilibre du galvanomètre lorsque le tambour gradué du coin est à la division $x_{25} = 139$. A la concentration de 17,5 mg./litre, on lit : $x_{17,5} = 156$. Pour la concentration suivante, la butée du coin est atteinte, sans que l'on soit arrivé à l'équilibre du galvanomètre. On fera le changement du diaphragme sur la solution à 17,5 mg./litre. Pour cela on met le coin sur une division se trouvant à l'autre extrémité de la graduation, soit $x'_{17,5} = 13,5$ et on rétablit l'équilibre en diminuant l'ouverture du diaphragme A. A ce moment, on lit pour la concentration 12,5 mg./litre : $x'_{12,5} = 42$.

En considérant les lectures faites avec la première ouverture du diaphragme :

$$\log \frac{F_{25}}{F_{17,5}} = \alpha(x_{17,5} - x_{25}) = 0,0026\ (156\text{-}139) = 0,0442.$$

Avec la seconde ouverture du diaphragme, on a :

$$\log \frac{F_{12,5}}{F_{17,5}} = \alpha(x_{17,5} - x'_{12,5}) = 0{,}0026(13{,}5 - 42) = -0{,}0741 = \bar{1}{,}9259.$$

Le flux maximum est donné par une solution à la concentration de 75 mg./litre pour laquelle $x_{75} = 104$ (avec le premier diaphragme). Nous rapportons tous les flux au flux maximum F_{75} :

$$\log \frac{F_{17,5}}{F_{75}} = \alpha(x_{75} - x_{17,5}) = 0{,}0026(104 - 156) = -0{,}135 = \bar{1}{,}865$$

d'où l'on tire :

$$\frac{F_{17,5}}{F_{75}} \cdot 100 = 73{,}3.$$

On calculera $\log \frac{F_{25}}{F_{75}}$ en posant :

$$\log \frac{F_{25}}{F_{75}} = \log \frac{F_{25}}{F_{17,5}} + \log \frac{F_{17,5}}{F_{75}} = 0{,}0442 + \bar{1}{,}865 = \bar{1}{,}9092$$

d'où :

$$\frac{F_{17,5}}{F_{75}} \cdot 100 = 81{,}1.$$

De même :

$$\log \frac{F_{12,5}}{F_{75}} = \log \frac{F_{12,5}}{F_{17,5}} + \log \frac{F_{17,5}}{F_{75}} = 1{,}926 + \bar{1}{,}865 = \bar{1}{,}791$$

$$\frac{F_{12,5}}{F_{75}} \cdot 100 = 61{,}9.$$

2) *Changement de diaphragme dans le cas général.* — Désignons par x_n, x'_n, x''_n, ... les valeurs lues sur le tambour du coin lorsque le diaphragme a une ouverture o, o', o'', ... Soit, d'autre part, p, q, ... les valeurs de l'indice n sur lesquelles on fait le changement de l'ouverture du diaphragme, autrement dit, pour chacune de ces valeurs de l'indice n, on aura deux mesures : x_p et x'_p ; x'_q et x''_q, etc...

1er diaphragme : ouverture o :

$$\log \frac{F_n}{F_0} = \alpha(x_p - x_n).$$

Or,

$$\frac{F_n}{F_0} = \frac{F_n}{F_p} \times \frac{F_p}{F_0},$$

d'où :

$$\log \frac{F_n}{F_0} = \alpha(x_0 - x_p) + \alpha(x_p - x_n).$$

2e diaphragme : ouverture o' :

$$\log \frac{F_n}{F_p} = \alpha(x'_p - x'_n)$$

$$\log \frac{F_n}{F_0} = \log \frac{F_n}{F_p} + \log \frac{F_p}{F_0} = \alpha(x'_p - x'_n) + \alpha(x_0 - x_p).$$

3e diaphragme : ouverture o'' :

$$\log \frac{F_n}{F_q} = \alpha(x''_q - x''_n)$$

$$\log \frac{F_n}{F_0} = \log \frac{F_n}{F_q} + \log \frac{F_q}{F_0} = \log \frac{F_n}{F_0} + \log \frac{F_n}{F_q} + \log \frac{F_q}{F_0}$$
$$= \alpha(x''_q - x''_n) + \alpha(x'_p - x'_q) + \alpha(x_0 - x_q).$$

Pour tous nos produits nous avons construit les courbes donnant $\frac{F_n}{F_{max}} . 100$ en fonction de la concentration. L'étude a été faite jusqu'à la concentration de 2 500 mg./litre toutes les fois que la solubilité du produit le permettait.

Exécution des mesures. Tracé des courbes.

Puisque pour cette étude nous employons le fluoromètre que nous venons de décrire, il est bien précisé que toutes les mesures seront faites sur le flux de fluorescence reçu du côté opposé au flux d'excitation, et normalement aux faces de la cuve.

Préparation des solutions

Nous avons fait les mesures en partant d'une solution contenant 2 500 mg. de produit par litre, et en diluant progressivement. Deux burettes permettant d'évaluer facilement le 1/50 de centimètre cube étaient remplies l'une avec la solution concentrée, l'autre avec du solvant pur. Nos cuves ayant une capacité de 12 cm³, l'erreur maxima sur la détermination de la concentration était inférieure à 0,5 o/o, d'où une précision très largement suffisante. Pour les concentrations plus faibles, nous sommes partis de solutions à 125 mg./litre et à 12,5 mg./litre. Les déterminations au voisinage de l'optimum étaient plus rapprochées. Pour l'établissement de la courbe, nous avons déterminé en moyenne 20 à 30 points, contrôlés, chaque fois qu'il semblait se présenter une anomalie. La sensibilité de notre fluoromètre est telle que nous avons pu pousser notre étude jusqu'à des concentrations de 10 à 5 mg./litre et même jusqu'à 1 mg./litre

pour l'acide acridone 4-carboxylique qui pourtant est relativement peu fluorescent.

Pour éviter des modifications de la concentration par évaporation au cours des mesures (le solvant étant le plus souvent du méthanol), nous avons opéré dans des cuves fermées.

Choix du solvant

Le seul solvant courant commun à toutes nos acridones est à rechercher parmi les premiers termes des alcools. Nous avons employé du méthanol à moins de 0,5 o/o d'eau. Tous nos produits y sont assez solubles pour que la concentration optimum puisse être atteinte.

Les acridones sont suffisamment stables pour ne pas se décomposer sous l'action des rayons ultra-violets auxquels elles sont exposées pendant le temps de la mesure, ainsi, l'amino-2 acridone, qui est la plus sensible aux ultra-violets de toutes les acridones examinées, ne présente pas de modification sensible de son spectre de fluorescence, ni de la courbe : intensité du flux de fluorescence en fonction de la concentration, même après plusieurs heures d'exposition au rayonnement de la lampe à vapeur de mercure.

Construction des courbes

Pour chaque produit, nous avons construit :

1° Les courbes représentant en fonction de la concentration molaire, exprimées en 1/1 000 de mole par litre, l'intensité du flux maximum. Nous les appellerons « courbes du type I » (fig. 4 à 12).

2° Les courbes représentant, toujours en fonction de la concentration molaire, la fonction colog (F/F_{max}) (au lieu du logarithme afin d'éviter des valeurs négatives). Ce sont les courbes « du type II » (fig. 13).

A partir d'une certaine concentration, ces courbes deviennent rectilignes, d'après les considérations théoriques sur le pouvoir de fluorescence résumées au début de ce chapitre. Dans le tracé de ces courbes nous n'avons reproduit que la partie rectiligne, qui permet de faire des comparaisons entre le comportement de la fluorescence des divers produits en fonction de leur constitution.

Conditions opératoires relatives a chaque produit

Acridone. — Nous sommes partis d'une solution méthanolique à 1 250 mg./litre. Le spectre de fluorescence de l'acridone ayant une bande ne comportant que du bleu et du violet, nous avons pris

comme valeur du coefficient de transmission du coin : $\alpha = 0{,}0026$. Les courbes relatives à l'acridone provenant de la recristallisation dans l'acide acétique n'étaient pas exactement superposables, surtout au delà de la concentration de 250 mg./litre, nous avons soumis le

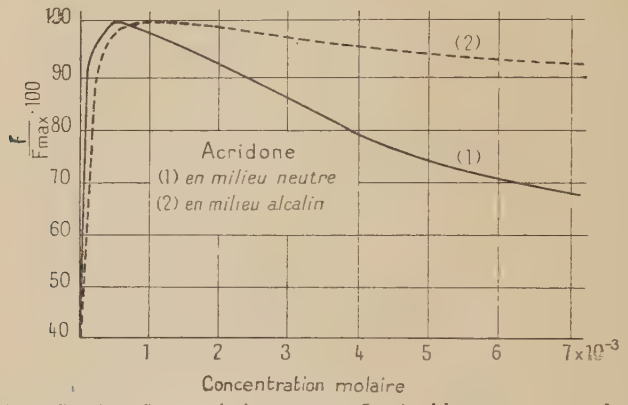


Fig. 4. — Courbes fluorométriques, type I : Acridone neutre et alcaline.

produit à de nouvelles recristallisations dans l'acétate d'amyle jusqu'à coïncidence des courbes. La présence d'impuretés dans ce cas (il s'agissait vraisemblablement de produits d'oxydation à forme quinonique) produisait un abaissement plus rapide de l'intensité du flux de fluorescence aux fortes concentrations.

A noter que l'allure de la courbe relative à l'acridone en milieu fortement alcalin est nettement différente (fig. 4).

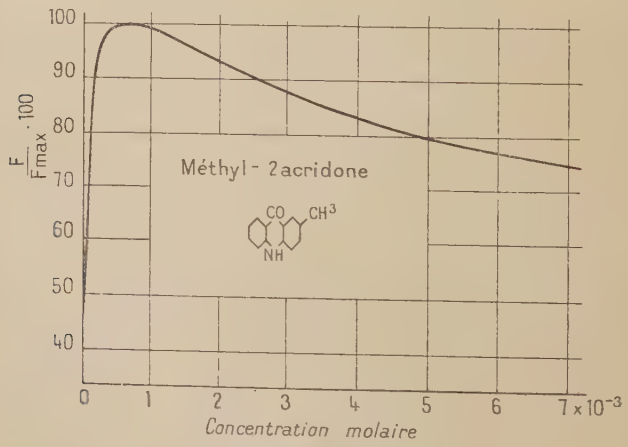


Fig. 5. — Méthyl-2 acridone.

Méthylacridones. — Ces dérivés se comportent de façon très semblable à l'acridone elle-même. Leur solubilité dans le méthanol permet une étude jusqu'à 1 250 mg./litre (voir fig. 5 et 6). Nous avons également pris pour les calculs : $\alpha = 0{,}0026$.

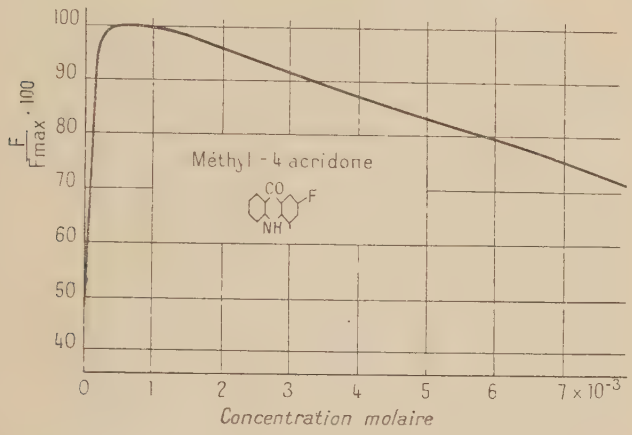


Fig. 6. — Méthyl-4 acridone.

Fluoro-2 acridone (fig. 7 et 13). — Il n'est pas étonnant de trouver pour ce dérivé les mêmes propriétés de fluorescence que pour

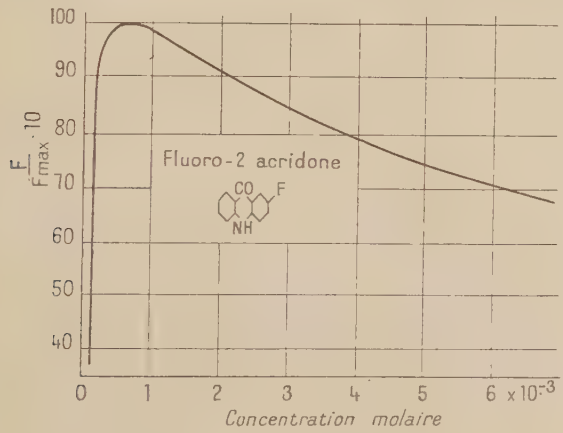


Fig. 7. — Fluoro-2 acridone.

l'acridone elle-même puisque ces deux produits sont très voisins dans leur comportement physique.

Autres dérivés halogénés. — La solubilité insuffisante dans le méthanol des dérivés halogénés de l'acridone autres que la fluoro-2 acridone, empêche d'avoir la courbe complète Nous avons dû nous limiter à 312,5 mg. par litre (= 1 250/4) pour la chloro-2 et la bromo-2 acridones, et à 500 mg./litre pour la chloro-4 acridone. Dans ces trois cas, nous étions sensiblement à la limite de la solubilité à la température ordinaire. Toutefois, ces concentrations sont suffisantes pour donner exactement la position de l'optimum de fluorescence, et nous avons pu amorcer la partie descendante

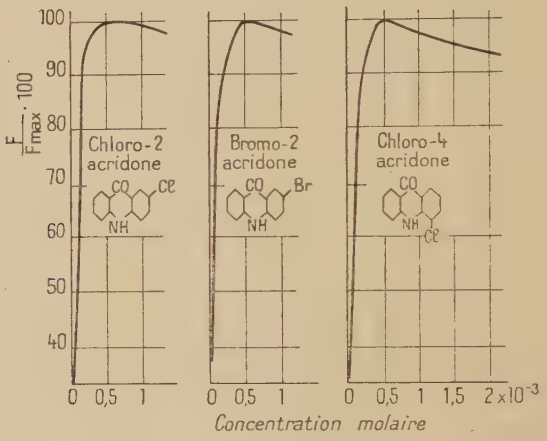


Fig. 8. — Chloro-2 et bromo-2, chloro-4 acridones.

de la courbe. Pourtant cette portion de courbe était trop courte pour permettre le tracé de la courbe du second type donnant colog (F/F_{max}) en fonction de la concentration dans sa partie rectiligne. La encore, nous avons pris $\alpha = 0{,}0026$ (fig. 8).

Dérivés hydroxylés — La solubilité dans le méthanol est ici largement suffisante. Le spectre de fluorescence étant déjà nettement déplacé vers les grandes longueurs d'onde par rapport aux précédents, nous avons pris pour valeur de α : 0,0027 (fig. 9 et 13).

Les dérivés sodés des 2- et 4-hydroxyacridones, tous deux très solubles dans l'eau, ne présentent pas la moindre fluorescence. Leurs solutions, fortement colorées, s'altèrent rapidement.

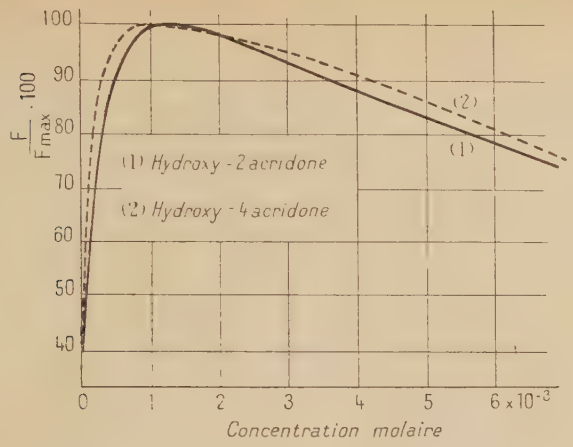


Fig. 9. — Hydroxy-2 et hydroxy-4 acridones.

Dérivés méthoxylés. — La solubilité dans le méthanol convient parfaitement pour une étude jusqu'à 2 500 mg./litre et même au delà.

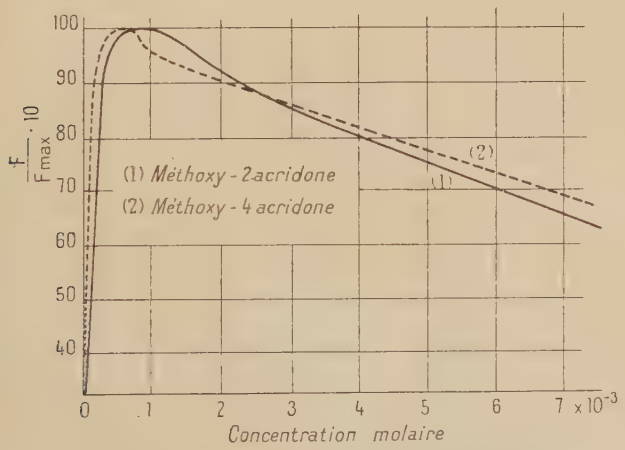


Fig. 10. — Méthoxy-2 et méthoxy-4 acridones.

Nous nous sommes contentés de reproduire la courbe jusqu'à 1 250 mg./litre. Au delà de cette concentration, elle ne présente rien de particulier. $\alpha = 0{,}0027$ (fig. 10 et 13).

Acide acridone 4-carboxylique. — Les courbes obtenues pour ce dérivé ont une allure toute différente de celles que nous avons vues jusqu'à maintenant. La partie de la courbe du type II (fig. 13) située au delà de la concentration optimum n'est plus rectiligne et sa pente au voisinage de la concentration optimum est très supérieure à celle des courbes relatives aux autres produits. Nous verrons, par comparaison avec d'autres cas semblables, comment on peut interpréter cette anomalie (fig. 11, 13). Nous avons pris $\alpha = 0{,}00265$.

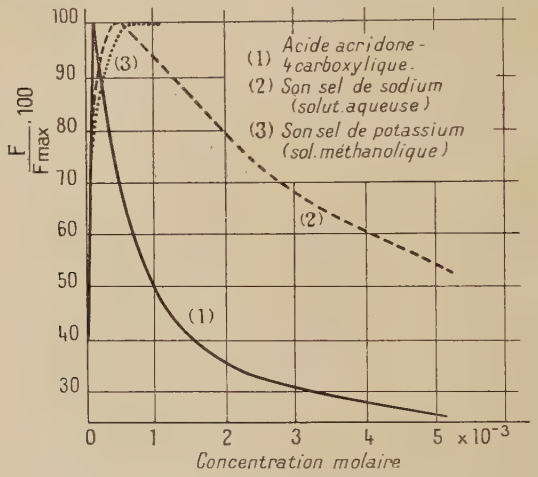


Fig. 11. — Acide acridone-4 carboxylique, ses sels en solution alcoolique et en solution aqueuse.

Sels de l'acide acridone-4 carboxylique. — Nous avons fait deux études, l'une en solution dans l'eau, l'autre en solution dans le méthanol. La limite de solubilité dans l'alcool de l'acridone 4-carboxylate de sodium ne nous a pas permis d'obtenir la partie descendante de la courbe (fig. 11 et 13).

La courbe du second type relative à la solution aqueuse, correspond mieux que celle de l'acide à ce que l'on pouvait attendre. Nous avons pris $\alpha = 0{,}00265$.

Comme nous avons opéré en solution alcaline, il est important de préciser le *p*H. On sait que la fluorescence dépend, tant au point de vue de sa composition spectrale que de son intensité, de la réaction acide ou alcaline du milieu. Desha a montré (20) que le changement dans le spectre de fluorescence pour les composés à caractère acide ou basique se fait dans une zone de *p*H très limitée (de l'ordre de 0,2 unité *p*H), ce qui en fait de précieux indicateurs en volumétrie.

Pour être sûr que la variation de *p*H n'intervienne pas au cours de

nos mesures, nous avons fait la solution d'acide acridone carboxylique en présence d'un fort excès de soude caustique, de façon à être toujours dans la zone du palier alcalin.

A la concentration optima le *p*H était encore égal à 9,8 et tout le long de nos mesures, nous n'avons observé aucun changement anormal ni dans l'intensité, ni dans la couleur de la lumière de fluorescence.

Dérivés aminés. — Amino-2 et diméthylamino-2 acridones : en raison de la destruction à la lumière et en fonction du temps de l'amino-2 acridone en solution, il importe d'opérer avec des solutions fraîches.

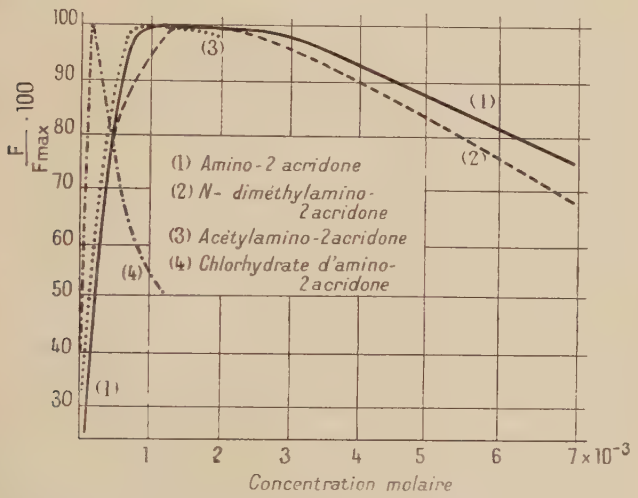


Fig. 12. — Amino-2, diméthylamino-2, acétylamino-2 acridones, et chlorhydrate d'amino-2 acridone.

La forme des courbes obtenues pour ces produits est très semblable à celle de l'acridone, elle est seulement plus étalée dans le sens des concentrations. Nous avons pris $\alpha = 0{,}0029$ (fig. 12 et 13).

Chlorhydrate de l'amino-2 acridone. — La fluorescence de ce produit est faible, mais non nulle. Son spectre s'étale sur tout le visible, un peu plus intense du côté des grandes longueurs d'ondes, ce qui lui donne un aspect légèrement rosé. Notre fluoromètre est suffisamment sensible, malgré la faible intensité de la fluorescence de ce dérivé, pour permettre le tracé complet des courbes. Le chlorhydrate d'amino-2 acridone étant pratiquement insoluble dans les alcools, nous avons opéré en solution aqueuse. Aux fortes concentrations (limitées à 3 à 400 mg. par litre en raison de la faible solubilité du

produit), la fluorescence est encore perceptible par le fluoromètre, mais difficilement mesurable avec précision. Nous nous sommes arrêtés à des solutions à 250 mg. par litre.

Comme pour les solutions des sels de l'acide acridone-4 carboxylique, et pour les mêmes raisons qui nous avaient fait prendre un fort excès de soude, nous avons fait les solutions de chlorhydrate d'amino-2 acridone dans un acide chlorhydrique relativement très concentré, à environ 5 o/o. Nous avons pris dans les calculs $\alpha = 0{,}0028$ (fig. 12 et 13).

Acétylamino-2 acridone. — A cause de la mauvaise solubilité de ce produit, nous avons dû limiter nos mesures à la concentration de 500 mg. par litre. $\alpha = 0{,}0027$ (fig. 12 et 13).

Interprétation des résultats.

Ce qui frappe immédiatement lors de l'examen de ces courbes, c'est qu'il y en a trois qui sont nettement différentes des autres, ce sont celles relatives : à l'acide acridone-4 carboxylique, à son sel de sodium et au chlorhydrate d'amino-2 acridone.

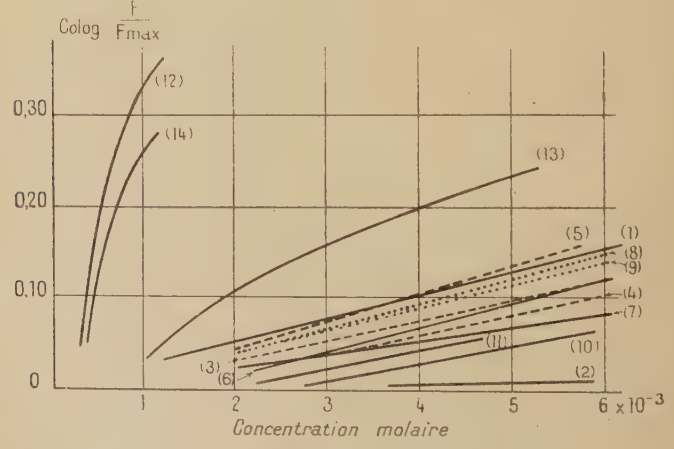


Fig. 13. — Courbes fluorométriques, type II.

(1) Acridone en milieu neutre. (2) Acridone en milieu alcalin. (3) Méthyl-2 acridone. (4) Méthyl-4 acridone. (5) Fluoro-2 acridone. (6) Hydroxy-2 acridone. (7) Hydroxy-4 acridone. (8) Méthoxy-2 acridone. (9) Méthoxy-4 acridone. (10) Amino-2 acridone. (11) Diméthyl-amino-2 acridone. (12) Acide acridone-4 carboxylique. (13) Acridone-4 carboxylate de Na. (14) Chlorhydrate d'amino-2 acridone.

Considérons seulement le graphique représentant l'ensemble des courbes du type II (fig. 13) donnant le cologarithme du rapport F/F_{max} en fonction de la concentration moléculaire. La pente des courbes relatives à l'acide acridone-4 carboxylique, à son sel de sodium, et au chlorhydrate de l'amino-2 acridone, même en admettant que l'on puisse, sur une portion, les assimiler à des droites, n'est pas comparable à celle des acridones neutres.

La place particulière de ces trois dérivés dans la série que nous avons étudiée est encore illustrée par le fait que l'intensité de leur fluorescence est beaucoup plus faible que celle de tous les autres produits étudiés, ainsi qu'il résulte de leur examen spectrographique.

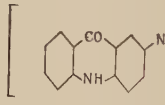
Mis à part ces trois dérivés, les autres acridones substituées de la série présentent de grandes analogies. Leurs courbes du type II relatives à ces dernières sont très voisines et la pente de ces courbes est presque la même à quelques pour cent près. Il semble pourtant que les courbes qui correspondent aux acridones substituées en position 4 ont une pente plus faible que celles dont le substituant est en position 2, c'est-à-dire que pour les dérivés en position 4, la variation de l'intensité en fonction de la concentration serait moins rapide que pour les dérivés substitués en position 2. Pour pouvoir chiffrer les résultats, nous considérerons, non la pente des droites représentatives, puisqu'elle est assez semblable pour les différents produits, mais leur point de rencontre avec l'axe des concentrations.

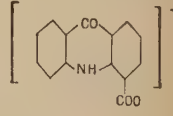
Par ailleurs, les courbes du type I nous montrent que la concentration optimum s'étale sur une longueur assez importante, où l'intensité du flux de fluorescence varie entre 99,8 et 100 o/o de la valeur de l'intensité du flux maximum, et par conséquent, il est difficile de donner un chiffre précis pour la concentration optimum. Mais on peut se servir des courbes du type II pour définir ce que nous appellerons la *concentration optimum théorique*, en extrapolant la loi de variation que nous avions établie pour les fortes concentrations, pour le voisinage de l'optimum. La « concentration optimum théorique » sera alors la concentration pour laquelle le prolongement des courbes représentatives de l'expression colog (F/F_{max}), en fonction de la concentration, coupe l'axe des abscisses. Cette définition est naturellement aussi bien valable pour les concentrations exprimées en milligrammes/litre que pour les concentrations molaires. Voici un tableau des concentrations optimum telles que nous les avons mesurées au fluoromètre, et des concentrations optimum théoriques (p. 664).

D'après l'examen de ce tableau et des courbes exprimant $\frac{F}{F_{max}} \cdot 100$ en fonction de la concentration, il ressort que les dérivés examinés peuvent se classer en deux groupes, ceux dont le groupe substituant comporte une électrovalence, et ceux dont le groupe substituant n'en comporte pas. Parmi les premiers, nous rangerons l'acide acridone-4

	Concentration opt en mg /l. mesurée	Concentration opt. en mg./l. théorique	Concentration opt. en mol./l. $\times 10^{-3}$	Concentration opt. molaire théorique $\times 10^{-3}$
Acridone	75 à 125	55	0,38 à 0,64	0,30
Méthyl-2 acridone	100 à 225	175	0,48 à 1,08	0,84
Fluoro 2 acridone.	87,5 à 150	150	0,41 à 0,70	0,70
Chloro-2 acridone	100 à 300	—	0,44 à 1,31	—
Bromo-2 acridone.	125 à 250	—	0,44 à 0,92	—
Hydroxy-2 acridone	160 à 400	350	0,76 à 1,9	1,65
Méthoxy-2 acridone	125 à 250	220	0,45 à 1,11	0,98
Amino-2 acridone	230 à 500	480	1,09 à 2,38	2,26
Acétylamino 2 acridone.	200 à 300	—	0,79 à 1,2	—
Diméthylamino-2 acridone	310 à 500	480	1,31 à 2,10	2,0
Méthyl-4 acridone	75 à 350	320	0,36 à 1,67	1,53
Chloro-4 acridone	100 à 125	—	0,44 à 0,54	—
Hydroxy-4 acridone	150 à 225	180	0,71 à 1,17	0,85
Méthoxy-4 acridone	150 à 175	90	0,44 à 0,78	0,40
Acide acridone-4 carboxylique	22 5 à 25	25	0,0945 à 0,105	0,105
Acridone-4 carboxylate de sodium dans l'eau.	87,5 à 100	145	0,37 à 0,42	0,60
Chlorhydrate d'amino-2 acridone	25	25	0,12	0,12

Ces valeurs ne sont valables que pour une étude dans une cuve de 1 cm. d'épaisseur dans la direction du faisceau excitateur.

carboxylique et ses sels, et le chlorhydrate d'amino-2 acridone. Il est à penser que l'acide acridone carboxylique est faiblement dissocié dans le milieu alcoolique où l'on a fait les mesures. Par contre le chlorhydrate d'amino-2 acridone est sûrement fortement dissocié dans la solution aqueuse sur laquelle nous avons opéré, en un cation ammonium  et un anion chlorure $[Cl]^-$ puisque l'on n'observe à aucun moment d'hydrolyse avec précipitation de la base.

Dans le cas du sel de sodium de l'acide acridone 4-carboxylique, la dissociation conduit cette fois à un anion organique : 

et à un cation métallique $[Na]^+$. Le seul caractère commun que présentent ces trois dérivés qui se comportent de la même manière au point de vue de l'intensité de leur fluorescence semble bien être de posséder un substituant porteur d'une liaison d'électrovalence, et il importe peu alors que la molécule qui contient cette liaison d'électrovalence soit ou non dissociée.

On peut se demander, à la lumière de ces résultats, quelle est l'influence du milieu sur l'acridone non substituée. Par acidification, sa fluorescence violette n'est pas sensiblement modifiée, ni en composition, ni en intensité. Mais lorsqu'on ajoute à une solution méthanolique d'acridone quelques gouttes de soude, la fluorescence vire immédiatement au vert par allongement du spectre vers les grandes longueurs d'onde (voir ci-après). Au point de vue de la variation de l'intensité du flux de fluorescence en fonction de la concentration, la modification par passage en milieu alcalin se fait dans le sens opposé à celui que l'on attendait, par analogie avec ce qui se passe pour l'acide acridone 4-carboxylique. D'autre part, et bien que la composition spectrale de la lumière de fluorescence de l'acridone soit modifiée par passage en milieu alcalin, cette fluorescence reste très intense.

Il est probable que l'influence de l'énolisation, qui modifie l'arrangement de la molécule, se répercute jusque sur l'atome d'azote fluorophore.

Par contre, l'introduction de groupes porteurs d'électrovalence (— COOH) sur les noyaux benzéniques de l'acridone conduit à un très net affaiblissement de la fluorescence (ac. acridone-4-carboxylique). Cette particularité se manifeste encore en milieu alcalin (mono-sel de Na de l'acide acridone-4-carboxylique et peut-être di-sel de Na), mais sans doute moins nettement. En effet, la courbe $\frac{F_n}{F_{max}} \cdot 100$ en fonction de la concentration est plus étalée, et par ailleurs, comme nous le verrons, l'intensité de la fluorescence établie par spectrographie est plus grande qu'en milieu neutre. Dans ce cas, le substituant a bien toujours gardé son caractère d'électrovalence, mais la formation non seulement du mono-sel COONa, mais aussi la salification de l'élonate, doit intervenir dans le phénomène de fluorescence.

A la création d'électrovalence dans le substituant semble se rattacher également la perte de fluorescence des dérivés hydroxylés-2 ou -4 par passage en milieu alcalin, en notant toutefois que la disparition de la fluorescence de ces dérivés est complète, alors que pour l'acide carboxylique, la fluorescence extrêmement faible en milieu neutre est renforcée en milieu alcalin.

Il serait extrêmement intéressant de continuer cette étude du caractère électronique du substituant sur la fluorescence des dérivés acridoniques, en préparant bien d'autres produits tels que : acides sulfo-

niques, sulfamides et leurs sels de sodium, sulfamides alcoylées, arylées, acide 2-carboxylique, carboxy-éthers 2 et 4.

D'après le tableau précédent (p. 664), en ce qui concerne les substituants ne comportant pas d'électrovalence, le classement dans l'ordre des concentrations optimum croissantes, se fait dans l'ordre suivant :

1° Pour les dérivés en position 2 :

Acridone.	
Fluoro-2 acridone	F
Méthyl-2 acridone	CH_3
Méthoxy-2 acridone.	$O - CH_3$
Hydroxy-2 acridone.	OH
Diméthylamino-2 acridone . . .	$N(CH_3)_2$
Amino-2 acridone	NH_2

2° Pour les dérivés en position 4 :

Acridone.	
Méthoxy-4 acridone.	$O - CH_3$
Hydroxy-4 acridone.	OH
Méthyl-4 acridone	CH_3

Admettons, selon une hypothèse de D. Bertrand (21), que dans la molécule d'acridone la fluorescence puisse être attribuée à un « atome fluorophore » qui serait vraisemblablement dans cette molécule l'atome d'azote, tandis que le reste de la molécule n'interviendrait que comme oscillateur électromagnétique. Quelle est alors l'action du substituant sur cette molécule au point de vue de la concentration optimum ?

1° *Substituants non oxygénés, ni azotés.* — L'influence du groupe méthyle, qui n'intervient que pour alourdir la molécule sans modifier beaucoup son état vibratoire, augmente les chances de chocs entre molécules voisines, il augmenterait donc la concentration à partir de laquelle la proportionnalité s'établit entre colog (F/F_{max}) et la concentration.

Il peut être plus actif lorsqu'il est voisin de l'atome d'azote cyclique générateur de la fluorescence, ce qui expliquerait qu'en position 4 la méthylacridone se trouverait au delà des dérivés oxygénés en ce qui concerne la concentration optimum.

Bien que nous n'ayons pas pu déterminer la « concentration optimum théorique » pour les dérivés chlorés et bromés, nous pouvons nous baser sur les valeurs de la concentration optimum mesurée, pour en déduire que ces substituants n'agissent que faiblement dans le sens d'une augmentation de la concentration optimum, seulement par alourdissement de la molécule.

2° *Substituants oxygénés.* — Le goupe hydroxy augmente la mobilité de la molécule. Par augmentation des mouvements vibratoires,

l'action désactivante des chocs moléculaires serait plus importante, et la concentration à partir de laquelle la loi de proportionnalité est valable, serait retardée d'autant. L'action du groupement hydroxy est freinée par la substitution sur celui-ci d'un groupement méthyle par exemple.

Si cette hypothèse est exacte, la concentration optimum doit être supérieure pour un dérivé hydroxylé par rapport au dérivé méthoxylé correspondant.

C'est bien ce que nous retrouvons en position 2 comme en position 4.

3° *Substituants azotés.* — Le groupe amino agit dans le même sens que le groupe hydroxy, et le fait que la concentration moléculaire optima soit supérieure pour l'aminoacridone à celle de la diméthylaminoacridone vient encore confirmer notre hypothèse.

En résumé

1° Les produits dont les substituants comportent une électrovalence ne suivent pas la loi de proportionnalité, et sont à considérer à part.

2° En ce qui concerne les molécules sur lesquelles les substituants n'apportent pas d'électrovalence, qui suivent la loi de Perrin à partir d'une certaine concentration, l'influence de la nature du substituant sur la concentration optimum de fluorescence peut se résumer ainsi :

Le groupe méthyle augmente la concentration moléculaire optimum lorsqu'il est substitué sur la molécule fluorescente d'acridone. Son action peut être plus ou moins grande suivant sa position, et il est difficile de le classer par rapport aux substituants oxygénés ou azotés.

Le groupe hydroxyle augmente la concentration optimum moléculaire et lorsque celui-ci est lui-même substitué, son action est retardée.

Il en est de même pour le groupe amino.

Il serait intéressant de vérifier ces résultats dans d'autres séries et sur un grand nombre de dérivés substitués en diverses positions.

Remarquons que ces considérations ne font appel à aucune autre hypothèse que celles que nous avons adoptées dans la théorie de la fluorescence dont nous avons donné un aperçu précédemment (voir ci-dessus p. 642) et qu'elles ne font pas intervenir la composition spectrale de la fluorescence.

Emploi du fluoromètre à l'analyse quantitative.

Nous avons dit que notre fluoromètre, dans lequel la lumière de fluorescence est reçue perpendiculairement à la face opposée à la face d'entrée des rayons excitateurs, peut permettre l'analyse quantitative

des produits fluorescents en solution, en employant une cuve d'épaisseur 1 cm.

En effet, en l'absence des inhibiteurs de fluorescence dont nous avons déjà parlé (sels minéraux réducteurs, anti-oxygènes...), l'intensité de la fluorescence est proportionnelle à celle de la lumière absorbée, c'est-à-dire que le rapport de l'intensité du flux de fluorescence au flux absorbé, rapport que l'on appelle habituellement « rendement de fluorescence » (« efficiency » dans les publications en langue anglaise), est indépendant de la concentration. Dans ces conditions,

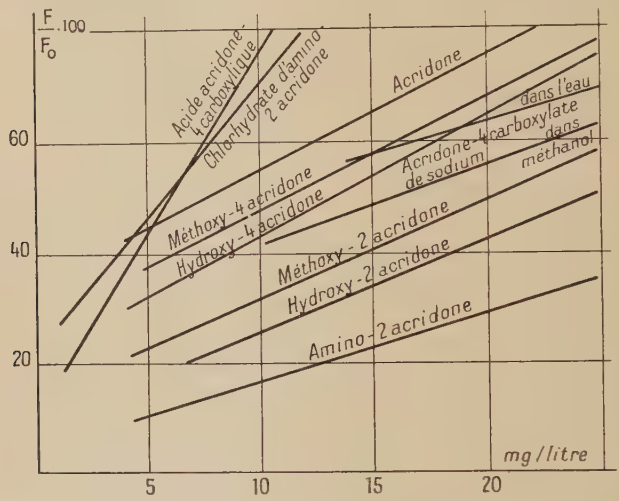


Fig. 14. — Applications analytiques : fluorométries aux faibles concentrations.

et comme l'intensité de la lumière absorbée est proportionnelle au nombre de molécules par unité de volume pour les substances obéissant à la loi de Beer, l'intensité de la fluorescence sera, elle aussi, proportionnelle à la concentration.

Des mesures faites à ce point de vue sur tous nos produits, nous ont permis de vérifier cette proportionnalité (fig. 14). La concentration au-dessous de laquelle on peut considérer cette loi comme exacte est naturellement variable suivant la valeur de la concentration optimum de fluorescence : plus on se rapproche de la concentration optimum, plus on s'écarte de cette proportionnalité. Dans la série étudiée, pour les produits dont les substituants ne comportent pas de liaison d'électrovalence, la fluorométrie peut être appliquée à des mesures analytiques pour les concentrations inférieures à 25 mg. par litre, et même au delà pour certains comme l'amino-2 acridone. Par contre,

l'acide acridone-4 carboxylique et le chlorhydrate d'amino-2 acridone, dont la concentration optimum est située aux environs de 25 mg./litre, ne donneront de résultats corrects que jusqu'à une concentration d'environ 10-15 mg./litre.

Donc, si l'on a à doser une substance fluorescente en solution à la concentration x, il sera bon de faire plusieurs déterminations à des concentrations différentes : $0{,}8x$; $0{,}6x$; $0{,}4x$; $0{,}2x$... par exemple, de façon à s'assurer que l'on est bien dans la zone de proportionnalité entre la concentration et l'intensité de la fluorescence.

Il est difficile d'indiquer la précision que l'on peut attendre de telles déterminations, puisqu'elle dépend essentiellement de l'intensité de fluorescence du produit examiné. Pour nos acridones, et avec le montage que nous avons réalisé, on peut facilement obtenir des résultats avec une erreur inférieure à 0,25 o/o.

A ce point de vue, il sera toujours utile de considérer, avant de faire les mesures, le milieu dans lequel le produit présente la fluorescence la plus intense. C'est ainsi que l'on aura évidemment intérêt, si l'on a à doser l'acide acridone-4 carboxylique, à faire la détermination sur son sel de sodium.

Une fois ces conditions posées, la méthode est d'un emploi commode et rapide, d'autre part, elle n'altère pas le produit dont elle ne nécessite d'ailleurs qu'une quantité très faible.

BIBLIOGRAPHIE

1. Kayser. — *Handbuch der Spectroskopie*, 1908, **4**, 839.
2. Nichols. — *Phys. Rev.*, 1910, **3**, 376.
3. Wood. — *Phil. Mag.*, 1922 [6], **43**, 757.
4. Wood. — *Phil. Mag.*, 1928 [7], **6**, 310.
5. P. Mougeot. — *La Physique de la Fluorescence*, Conférence, Paris, 1937 (Maison de la Chimie).
6. J. Perrin. — *Ann. Phys.*, 1919 [9], **11**, 5.
7. J. Bouchard. — *J. Chim. Phys.*, 1936, **33**, 51.
8. West. — Spectroscopy and Spectrophotometry, In : Weissberger, *Physical Methods of Organic Chemistry*, New-York, 1946 **2**, 740.
9. Andant. — In : *Traité de Chimie Organique* de V. Grignard, 1936, **2**, 295.
10. Stokes. — *Ann. Phys.*, 1858, **96**, 522.
11. Ley et Engelhardt. — *Z. Phys. Ch.*, A, 1910, **74**, 1.
12. Privault. — *C. R.*, 1927, **184**, 1120.
13. J. Perrin. — *C. R.*, 1927, **184**, 1097.
14. Boutaric. — *Rev. Gén. Sci.*, 1941, **51**, 1761.
15. F. Perrin. — *C. R.*, 1923, **177**, 469.
16. Wawilow. — *Zeitschr. für Phys.*, 1925, **31**, 750.

17. J. Perrin. — *Ann. Phys.*, 1918, **10**, 133.
18. Mlle Vitte. — *J. Ch. Phys.*, 1929, **26**, 276.
19. Boutaric et Bouchard. — *J. de Phys.* 1933 [7], **4**, 324.
20. Desha. — *J. Ann. Soc.*, 1920, **42**, 1350.
21. Bertrand. — *C. R.*, 1945, **220**, 654.
22. J. Perrin. — *C. R.*, 1923, **177**, 469.
23 J. Perrin. — *C. R.*, 1923, **177**, 612 et 665.
24. J. Perrin. — *Fluorescence et Radiochimie*, 2e Conseil de Chimie Solvay, Bruxelles.
25. F. Perrin. — *J. de Phys.*, 1926, **7**, 390.
26. F. Perrin. — *Ann. de Phys.*, 1932, **17**, 283.
27. F. Perrin et Delorme. — *C. R.*, 1928, **186**, 428.

Laboratoire de Physique des Etablissements Francolor.
Usine de Villers-Saint-Paul.
Service de M. Mougeot

ACTION DES AMINES QUATERNAIRES A CHAINE GRASSE SUR LES PROTÉINES, LES LIPIDES ET LES CÉNAPSES LIPOPROTÉIQUES

Par Jacques POLONOVSKI

INTRODUCTION

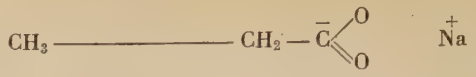
On sait généralement très peu de choses sur le mode d'action biochimique des antiseptiques dont les propriétés bactéricides ont, le plus souvent, été découvertes par hasard ou par analogie. Ces dernières années ont vu se développer des travaux ayant justement pour but d'éclaircir les points d'insertion des antibiotiques dans les processus métaboliques cellulaires. Nous croyons que l'étude que nous avons entreprise sur l'action biochimique des amines quaternaires grasses est susceptible d'y contribuer.

Les amines quaternaires à longue chaîne sont utilisées industriellement depuis une quinzaine d'années. Ces dérivés se rapprochent des savons par leur structure chimique et par leurs propriétés émulsionnantes, mouillantes et détersives ; il s'agit en effet d'un ion à chaîne grasse. Les savons ordinaires sont les sels alcalins d'anions gras, tandis que ces amines sont des sels de cations gras. Les premiers sont dits savons ou détergents anioniques, les secondes, *savons ou détergents cationiques* (1).

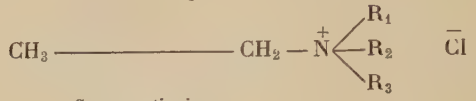
(1) A côté de ces détergents ioniques (anioniques et cationiques) on possède aujourd'hui une nouvelle classe de détergents neutres ou non ioniques (cf. revue générale par H. A. Goldsmith (122)) : ce sont en général des produits de condensation d'oxyéthylène, d'alcools et d'acides gras, ils diffèrent absolument des savons. Nous ne les citons donc ici que pour mémoire. Nous ne parlerons pas non plus des détergents amphotères qui ne sont pas encore entrés dans le domaine pratique : la lécithine en serait un représentant naturel.

Ann. de Chim., 12e série, t. 5 (Septembre-Octobre 1950).

On peut les schématiser ainsi :



Savon anionique.

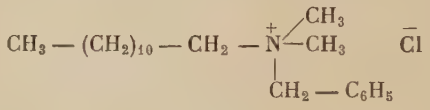


Savon cationique.

A cause de cette inversion de charges, on donne souvent aux savons cationiques le nom de « savons inversés ». On les dénomme également dans certains pays de langue anglaise « quats » pour abréger « quaternary ammonium compounds ». D'autres dérivés synthétiques analogues possèdent un cation phosphonium, stibonium, sulfonium, arsonium et jouissent de propriétés analogues. Nous proposons donc pour désigner ces cations gras le terme plus général de *saponium* exprimant à la fois leur structure de savon et de cation.

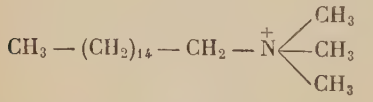
On connaît actuellement de nombreux saponiums (1). Ceux que nous avons étudiés sont les suivants, rangés d'après la nature de leur chaîne grasse :

1° *Chaîne aliphatique simple.* — C'est le cas du *zéphirol* (que nous avons presque toujours utilisé) ou chlorure de dodécylbenzyldiméthylammonium :



Ce corps, breveté par I. G. Farbenindustrie (B. F. 771 746), est préparé par action du chlorure de benzyle sur la diméthyldodécylamine. En réalité il s'agit d'un mélange de dérivés dans lesquels la chaîne aliphatique varie de C_8 à C_{18} avec une prédominance importante de la chaîne en C_{12} (Poids moléculaire moyen : 340).

C'est aussi le cas du *cétavlon* (I. C. I.) ou bromure de cétyltriméthylammonium, également utilisé industriellement dans la lissolamine V :

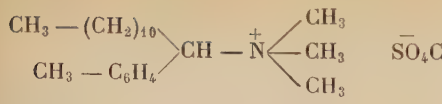


Poids moléculaire : 350.

2° *Chaîne ramifiée.* — A ce type nous rattachons le *désogène* (Geigy) ou méthylsulfate de paraméthylphényl-1 dodécyltriméthylammonium :

---

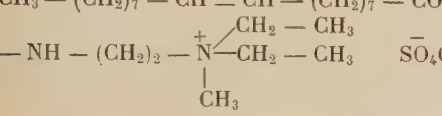
(1) On pourra consulter à ce sujet de nombreuses revues générales (7, 11, 35, 54, 120, 247, 334, 350, 380, 423, 434) et trouver des références concernant leurs propriétés et leurs modes de préparation (94, 97, 98, 112, 168, 169, 179, 180, 181, 202, 210, 212, 213, 214, 216, 218, 219, 352, 377, 404, 413, 422, 431).



Poids moléculaire : 460.

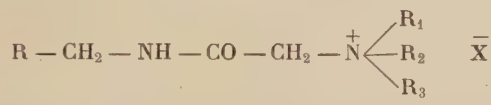
Ce corps se rapproche des saponiums à deux chaînes longues.

3° *Chaîne portant une fonction amide.* — La *sapamine MS* (Ciba) (1) ou méthylsulfate d'oléylaminoéthyldiéthylméthylammonium est une amide de l'acide oléique :



Poids moléculaire : 507.

Le *quartamon* (2) répond à ce type de formule :



Ces amines quaternaires synthétiques ne sont pas sans relation avec un grand nombre d'amines naturelles dont le rôle physiologique est souvent important : dérivés de la choline, lécithine, lysocithine.

Certains alcaloïdes sont même des dérivés ammoniums quaternaires (alcaloïdes du curare (51), muscarine (106)) et on attribue à leur structure cationique les propriétés curarisantes et muscariniques de ces corps ; la plupart des amines quaternaires synthétiques ont une pareille action physiologique : curarisante, nicotinique et muscarinique à des degrés divers.

A l'heure actuelle, les savons cationiques ont au moins deux grandes voies d'utilisation pratique :

1° Ils servent à de nombreux usages industriels, soit comme émulsionnants en milieu acide, soit comme mouillants, soit enfin pour leurs propriétés de fixation des anions (voir des revues générales comme celles de J. P. Sisley (380), J. Ripert et J. P. Sisley (354, 355), de J. W. McBain (248, 241).

2° Leurs propriétés antibiotiques et bactériostatiques (3) ayant été entrevues dès 1916 par Jacobs (174, 175, 176), c'est en réalité des travaux de G. Domagk en 1935 (75) que débuta l'essor de ces composés dans les

---

(1) Nous sommes heureux de pouvoir remercier ici les établissements Ciba qui nous ont procuré la sapamine MS et la sapamine CH.

(2) Nous remercions vivement Mlle Benoit, de l'Institut Pasteur, qui nous a donné du quartamon préparé par synthèse dans son laboratoire.

(3) Références : 12, 79, 84, 85, 88, 90, 91, 97, 118, 119, 135, 143, 157, 305, 335, 341, 350, 373, 412, 413.

domaines si divers de la désinfection (1) et de la thérapeutique (2) : alors qu'à *p*H neutre les savons ordinaires n'agissent que sur les bactéries Gram +, les saponiums sont actifs à peu près également sur les bactéries Gram + et — et à des concentrations souvent très inférieures aux savons anioniques (jusqu'à 10^{-5}).

Nous nous sommes proposé d'étudier l'action des savons cationiques sur les éléments de la matière vivante. La matière vivante est constituée de deux catégories de molécules : de petites molécules (ions, acides aminés, oses, etc.) qui évoluent au contact de grosses molécules (protéides, acides nucléiques, polyholosides, etc.). Il est infiniment probable que ces dernières entrent dans un réseau par des liaisons dont nous commençons à peine à envisager les différents aspects (liaisons salines, liaisons hydrogènes, liaisons par forces de Van der Waals). Il s'agit toujours de cénapses au sens le plus large, unissant dans un même système protéines, lipides, glucides, etc. On est peu renseigné sur la structure intime de ces cénapses, mais la majorité des auteurs se range à l'idée qu'ils présentent deux phases (59) : l'une hydrophile, formée par les radicaux polaires acides, amines ou alcools, l'autre hydrophobe constituée par les chaînes hydrocarbonées des acides aminés, des acides gras. Dans la phase hydrophile évolueraient les molécules d'eau qui gonflent l'édifice et véhiculent les petites molécules hydrophiles (glucose, acides, bases, etc.). Dans la phase hydrophobe seraient dissoutes les molécules lipidiques ou lipoïdiques (graisses neutres, stérols, carotènes, etc.). C'est à l'interface de ces deux phases intimement intriquées, épousant la forme même des molécules protéiniques (forme sans doute extrêmement complexe étant donnée la spécificité diastasique ou immunologique des grosses molécules naturelles), que s'exercent probablement les forces si puissantes auxquelles il faut rapporter l'activité enzymatique anabolique et catabolique de la matière vivante.

Une étude complète de l'action d'un corps sur la matière vivante doit donc envisager d'abord une étude détaillée de l'effet du corps sur les éléments isolés de la matière vivante, puis sur les liaisons qui les unissent dans la cellule et enfin sur les activités de la matière vivante. C'est donc cet ordre que nous suivrons pour l'exposé des recherches que nous avons entreprises : action des savons cationiques sur les protéines et sur les lipides isolés ; puis action des savons cationiques sur les cénapses lipido-protéiniques naturels ; et enfin action des savons cationiques sur la cellule elle-même (action sur la membrane (3) et sur les systèmes enzymatiques).

---

(1) 120, 146, 170, 194, 208, 209, 247, 346.

(2) 86, 105, 163, 167, 168, 169, 192, 200, 286, 287, 418 (Revues générales : 54, 120, 121, 346, 411, 423) Elles inactivent certains virus (73, 197, 199, 201, 319, 390, 391, 392), certaines toxines (296, 297, 298). Elles sont cytolytiques (154), cystiocides (100), fongicides (89), inhibitrices pour le développement des plantes supérieures (363), agents de mutations (293, 292). Enfin, elles sont toxiques pour les animaux, à des doses relativement faibles (139, 153, 165, 417, 421).

(3) Nous utiliserons au cours de ce travail le nom de « membrane » cellulaire pour désigner la surface limitante cytoplasmique.

I. — ACTION DES SAVONS A CATION ACTIF SUR LES PROTÉINES

L'étude des interactions entre protéines et détergents a commencé à se développer très récemment et le nombre des chercheurs qui s'y intéressent marque l'importance biochimique des problèmes posés. Notons que ces travaux sont presque exclusivement limités à l'étude des détergents anioniques (savons ordinaires ou détergents synthétiques sulfonés ou sulfatés). Les savons cationiques se comportent souvent de la même manière. Cependant les protéides et les systèmes attachés aux protéides, bien qu'amphotères, ont des propriétés différentes selon le *p*H et en particulier selon qu'ils sont anions ou cations ; leur comportement est loin d'être symétrique par rapport à leur *p*H isoélectrique. Aussi le signe de l'ion détergent n'est-il pas indifférent ; et l'étude des interactions entre protéines et savons cationiques, sans se superposer à l'étude des savons anioniques, apporte des faits nouveaux et un complément indispensable à cet ensemble de recherches (1).

Les travaux effectués avec les détergents anioniques ont été bien résumés dans un certain nombre de revues générales récentes (120, 336, 411). Rappelons ici les principaux résultats obtenus :

Protéines et savons s'associent en solution pour former des complexes protéine-savon. Ces complexes ont été mis en évidence par diverses études physiques (2) :

électrophorèse (15, 238, 339, 340),
vitesse de diffusion (239, 300, 303, 337),
viscosité (300, 303),
pouvoir rotatoire (72),
biréfringence d'écoulement (109, 237),
tension superficielle et formation de couches monomoléculaires mixtes (36, 37, 72, 308).

Putnam et Neurath, en particulier, travaillant sur la sérumalbumine cristallisée (A) et le dodécylsulfate de sodium (D), ont trouvé deux complexes principaux AD_n et AD_{2n} renfermant 0,22 g. et 0,45 g. de savon par gramme d'albumine.

---

(1) On peut aussi rapprocher des détergents ioniques certains composés organiques non ioniques comme les alcools. Les courbes de précipitation des protéines par les alcools (103) rappellent celles que nous obtenons avec les détergents.

(2) Références : 14, 16, 31, 55, 56, 95, 96, 178, 236, 271, 272, 274, 280, 307, 312, 313, 314, 353, 433.

Ces complexes sont solubles en milieu alcalin (pH supérieur au pH isoélectrique). Au-dessous du pH i, au contraire, on observe la précipitation d'un complexe, qui aurait la même composition (AD_n) que le complexe soluble au-dessus du pH i. Pour une concentration en savon correspondant à AD_{2n} (ou supérieure) le complexe redevient soluble. D'après les auteurs précédents, le premier complexe correspondrait à la saturation des fonctions basiques de la protéine par des anions gras. La structure du second complexe donne lieu à plusieurs interprétations dont nous reparlerons plus loin (p. 14).

La formation du complexe s'accompagne d'une modification de la protéine (dénaturation) (302) :

apparition de fonctions — SH (5, 6, 289),
augmentation de l'asymétrie moléculaire (237, 300, 379),
transformation de protéines globulaires en fibrillaires (9, 10, 309),
changements de solubilité, de capacité de cristallisation après élimination du savon (338),
dissociation moléculaire (288, 383, 386 ; résultats discutés (301)),
inactivation de propriétés physiologiques :
virus (17, 18, 39, 197, 206, 384, 386, 390, 391, 392),
enzymes (110, 166, 278, 318, 378, 414),
hormones (231),
toxines (19, 21, 222, 223, 224, 249, 365, 366, 416).

Les savons catalysent également l'hydrolyse des fonctions amides de la protéine en milieu acide (388, 389).

Ils inhibent la coagulation par certains acides ou par la chaleur (5, 30, 32), ainsi que l'action de l'urée (87).

Enfin ils permettent de dissoudre des protéines insolubles (directement (407) ou après réduction des fonctions — S — S — (kératines) : (186, 236)).

Les seuls travaux, que nous relevions dans la bibliographie, relatifs à l'action sur les protéines des détergents cationiques, ont trait à la précipitation des protéines ; ce phénomène est en effet le plus frappant quand on est habitué aux détergents anioniques ; ceux-ci ne précipitent les protéines qu'au-dessous du pH isoélectrique alors que les saponiums les précipitent au dessus de ce pH i : la plupart des protéines habituellement utilisées (ovalbumine, protéines de sérum) ayant un pH i nettement inférieur à 7, il se trouve que, dans les conditions physiologiques, elles ne précipitent qu'avec les savons cationiques.

Nous commencerons notre étude par celle de la précipitation des protéines en fonction des conditions physiques : pH, concentration, présence d'électrolytes. Nous étudierons ensuite les complexes formés entre protéines et savons cationiques.

1. — Précipitation de la sérumalbumine par les savons cationiques

L'action précipitante des savons à cation actif sur les protéines, signalée pour la première fois par R. Kuhn et H. J. Bielig en 1940 (211), n'a fait l'objet que d'un nombre très restreint de travaux : ces auteurs ayant constaté que les protéines ne précipitaient qu'à un *p*H supérieur au *p*H isoélectrique, W. G. Jaffé (177) en 1943 proposa d'utiliser cette propriété pour déterminer le *p*H *i* des protéines : il trouva par cette méthode des *p*H isoélectriques un peu inférieurs aux *p*H *i* déterminés par les autres méthodes. K. H. Schmidt (364), la même année, amorça une étude plus détaillée de l'influence du *p*H, des concentrations en savon cationique et des concentrations salines. Enfin, E. Pfankuch et G. A. Kausche (319) comparent l'agrégation de virus-protéines à la précipitation d'albumines par une vingtaine de savons inversés (1).

L'étude de ce phénomène nous paraît spécialement intéressante, tant par son importance théorique que par ses utilisations pratiques.

Nous avons tout d'abord expérimenté sur la sérumalbumine cristallisée, préparée à partir de sérum de cheval selon la technique classique. Les résultats ont été partiellement publiés (325) ; nous les rappelons ici brièvement.

1° Précipitation de la sérumalbumine en fonction de la quantité de zéphirol. — 1° A *p*H inférieur à un certain seuil (6,2 pour l'albumine dialysée 12 jours à *p*H 4, 7,5 pour une autre dialysée 6 jours à partir de *p*H 6), l'albumine ne précipite pas quelle que soit la quantité de zéphirol ajoutée : on n'observe au maximum qu'un trouble de la solution.

2° A *p*H 8 et 9 la précipitation commence brusquement pour une quantité de zéphirol déterminée, puis elle passe par un maximum et diminue ensuite rapidement quand on ajoute du zéphirol. Pour les plus grandes quantités de zéphirol le précipité ne se fait plus ou se dissout dans l'excès de zéphirol.

3° A *p*H supérieur à 10 ou 11, il en est de même jusqu'au maximum de précipitation, mais ensuite la solubilisation dans l'excès de zéphirol ne se fait que très difficilement et pour une quantité de zéphirol bien plus considérable.

Il y a donc une zone de précipitabilité de la protéine en fonction de la concentration de zéphirol.

---

(1) Le travail de L. F. Holmes (156) porte également sur la précipitation de protéines par les saponiums, au cours d'une étude sur l'action des détergents sur les anticorps.

Les courbes expriment mieux que des tableaux de chiffres les résultats obtenus (avec l'albumine dialysée 6 jours).

La précipitation de l'albumine ne dépend pas seulement de la concentration du milieu en albumine ou en zéphirol, mais du rapport entre les quantités de zéphirol et d'albumine présentes. Il ne s'agit pas d'un relargage par action de sels mais d'*une liaison stœchiométrique* entre la protéine et le cation. Le précipité est soluble dans un excès d'albumine ou de zéphirol (tant que le *p*H n'est pas trop élevé). Il y a donc une valeur critique de la concentration relative en zéphirol au-dessous de laquelle les composés formés sont solubles. Cette valeur dépend du *p*H et des ions présents dans le milieu.

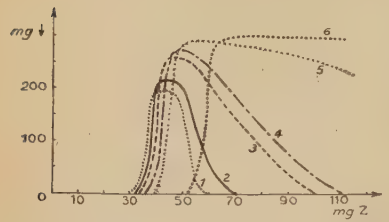


Fig. 1. — (240 mg. alb.) 6 courbes nos 1 à 6 pour 6 *p*H : 8,0 8,2-8,7-9,2-10,5-12.

2° Précipitation en fonction du *p*H. — On peut faire l'étude de la précipitation en fonction du *p*H, à quantité de zéphirol constante.

Il y a donc aussi une zone de précipitabilité en fonction du *p*H. Cette zone se déplace en fonction de la concentration en zéphirol. Il

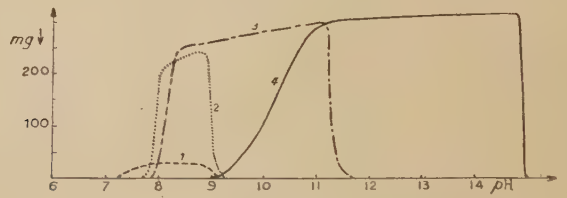


Fig. 2. — 4 quantités différentes de zéphirol : 30 mg.-40 mg.-50 mg.-120 mg.

existe cependant *une valeur de* pH *minimum au-dessous de laquelle la sérumalbumine n'est pas précipitable* quelle que soit la concentration en zéphirol (ce *p*H diffère selon la préparation d'albumine : 6,5 pour l'une, 7,5 pour l'autre (1)). Il existe aussi *une quantité minimum de zéphirol au-dessous de laquelle la précipitation ne se fait pas* quel que soit le *p*H (zéphirol/protéine voisin de 13/100).

3° Influence de la dilution. — Quelle que soit la quantité d'eau ajoutée pour un *p*H donné, le précipité se forme dans la même zone

(1) Nous verrons plus loin qu'on peut attribuer cette différence entre les deux échantillons d'albumine, à la présence, en quantités différentes, d'une petite quantité d'ions minéraux.

de concentration relative en zéphirol et en protéine. La précipitation dépend donc bien uniquement du rapport saponium/protéine.

Mais en milieu très dilué le mélange des quantités correspondantes de saponium et de protéine ne précipite pas immédiatement ; le liquide se trouble et le précipité ne se rassemble qu'après un temps variant de quelques minutes à plusieurs heures. Y a-t-il encore un précipité aux très grandes dilutions ? Nous savons que les saponiums, comme les savons anioniques, se comportent comme des micelles colloïdales au-dessus d'une concentration critique (1) alors qu'à une concentration inférieure les molécules se séparent et les propriétés physiques et physico-chimiques changent totalement. Si donc, la structure micellaire du saponium est aussi indispensable à la précipitation des protéines, il doit y avoir une dilution critique au-dessus de laquelle le précipité n'apparaît pas.

En fait l'expérience nous a montré qu'à une concentration de 3×10^{-4} M., inférieure au point critique du saponium, le précipité se forme encore : la « combinaison » de la protéine avec le saponium se fait donc quel que soit l'état physique de ce dernier, et même à ces hautes dilutions les molécules se rassemblent en micelles pour floculer. La présence de protéines a donc une influence sur l'état du saponium, et la notion de point critique perd alors de sa valeur. Il est très possible que le mélange protéine-saponium ait encore un point critique, mais sûrement différent de celui du saponium seul.

4° Influence des ions minéraux. — Nous avons évité jusqu'ici d'introduire dans le milieu des ions minéraux autres que la petite quantité de Na^+ contenue dans la soude $n/10$ et le Cl^- apporté par le zéphirol.

Si nous ajoutons des sels alcalins (tampons boratés, phosphatés, carbonatés, chlorure de sodium, sulfate de sodium) en quantité variable, les courbes de précipitation par le zéphirol se trouvent modifiées.

---

(1) Il existe un point critique où l'état physique des savons change nettement : à une concentration inférieure, le savon est dispersé à l'état moléculaire ; au-dessus de cette concentration limite, l'excès de savon est aggloméré en micelles. La concentration critique dépend de la longueur de la chaîne :

C_{10}	0,04 M
C_{12}	0,013 M
C_{14}	0,004 M
C_{16}	0,0008 M
C_{18}	0,0003 M (49, 152, 432)

La présence de molécules insolubles dans l'eau intervient aussi dans l'abaissement du point critique : des savons, qui ne forment absolument pas de micelles au-dessous de la concentration critique quand ils sont seuls en solution (203), commencent à en former lorsqu'ils sont en présence de molécules insolubles (204).

1° La plus petite quantité de zéphirol nécessaire pour précipiter l'albumine augmente avec la quantité de sel ajoutée. Cette augmentation rappelle celle que nous observons par l'addition de soude simplement. Elle paraîtrait donc liée à la quantité d'ions Na^+ présente dans le milieu. Elle ne dépasse pas la valeur déjà notée de 40 mg. de zéphirol pour 100 mg. d'albumine.

On peut chercher à relier le point de début de précipitation à la quantité de sel présente : une solution contenant 100 mg. d'albumine est amenée à *p*H 8,2 et additionnée de quantités croissantes de sel de sodium. On note pour chaque concentration la plus petite quantité de zéphirol nécessaire pour obtenir un début de précipitation.

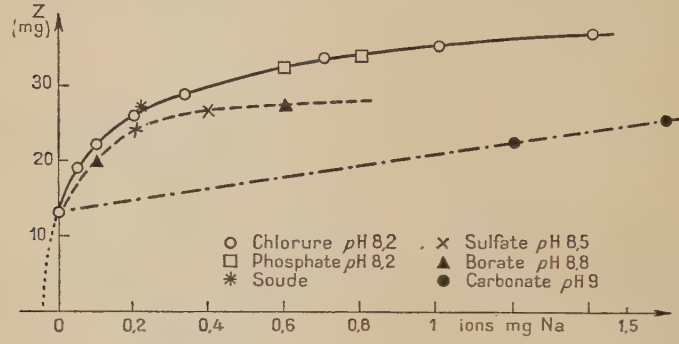


Fig. 3. — Influence des divers sels de sodium sur la dose minimale de zéphirol (z).

La solution d'albumine contenait encore une petite quantité d'ions minéraux : ceci peut expliquer que les courbes ne partent pas de l'origine O.

L'importance des anions est ici mise en évidence : ils se classent en trois groupes : les chlorures et les phosphates qui semblent équivalents à la soude elle-même, sont ceux qui ont la plus forte action solubilisante. Ensuite les sulfates et borates paraissent moins actifs. Enfin les carbonates n'agissent qu'à forte concentration. Nous n'avons pas utilisé le nitrate qui précipite le zéphirol.

Cette distinction entre les anions a été soulignée également page 735 dans l'action solubilisante d'un protéide au-dessous de son *p*H isoélectrique.

2° La pente de la partie ascendante de la courbe de précipitation par rapport à la teneur en zéphirol (courbe 1, p. 678) diminue avec la quantité de sel ajoutée : le maximum de précipitation se trouve donc déplacé assez largement vers les grandes teneurs en zéphirol.

Il en est de même de la pente de la partie descendante pour les

fortes concentrations salines. En présence de sels, le précipité est relativement moins soluble dans l'excès de zéphirol.

Voici des courbes particulièrement significatives, obtenues à partir de 110 mg. d'albumine à *p*H 8,2 et 10,5 : les courbes de gauche sont obtenues en l'absence de sels, celles de droites en présence de 90 mg. de chlorure de sodium (soit 1,4 ion mg Na^+ par 100 mg. d'albumine).

Les sels minéraux ont donc une influence remarquablement nette sur la précipitation dans cette zone de *p*H supérieure au *p*H minimum de précipitation. Mais au-dessous de ce *p*H critique, ils provoquent également la précipitation du complexe protéine-zéphirol au voisinage de *p*H 4-5, c'est-à-dire du point isoélectrique de l'albumine. Dans ce cas, il s'agit d'un relargage par action de sels.

Les sels de métaux autres que le sodium (alcalino-terreux, cuivre, etc...) ont un pouvoir analogue à celui des sels de sodium sur

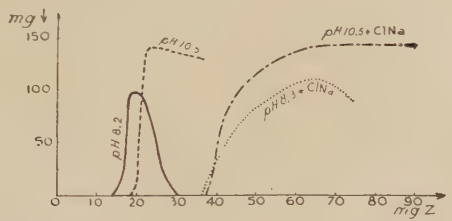


Fig. 4. — Influence de 90 mg. de ClNa pour 110 mg. d'albumine.

les quantités minimale et optimale de zéphirol à ajouter pour précipiter la protéine [1] ; on observe de plus un déplacement du *p*H minimum de précipitation vers les *p*H élevés (voir p. 683) ; inversement, la présence du zéphirol empêche la précipitation du complexe protéine-métal pour les *p*H inférieurs à ce *p*H limite.

5° Influence de la nature du savon cationique. — Les trois saponiums zéphirol, sapamine MS et désogène agissent de la même façon sur la sérumalbumine. Mais les doses de saponium qui se correspondent sont différentes : ainsi 16 mg. d'albumine à *p*H 8,8 précipitent à partir de 2,4 mg. de zéphirol jusqu'à 3 mg. Les doses correspondantes de sapamine sont 3,8 mg. à 4,8 mg. et de désogène 2,6 mg. à 3,3 mg. Ces doses sont presque équimoléculaires : si nous affectons les trois saponiums d'un coefficient proportionnel au poids moléculaire et d'un coefficient proportionnel aux doses nécessaires pour précipiter

[1] La précipitation de la ferritine (protéine contenant 20 o/o de fer) nécessite une grosse proportion de zéphirol (Kuhn et Bielig (211)) ; peut-être ce fait est-il dû justement à la présence du fer dans la protéine.

l'albumine, nous obtenons les valeurs suivantes en donnant arbitrairement au zéphirol la valeur 100.

	Poids moléculaire	Précipitation d'albumine
Zéphirol	100	100
Sapamine MS	150	157
Désogène	135	109

6° Interprétation des résultats. — L'étude qualitative de la précipitabilité des protéines (caséine, ovalbumine, sérumglobuline, etc. (211)) par les savons à cation actif fait aussitôt songer à la neutralisation des charges négatives de la protéine par le cation, et ainsi à la précipitation d'un sel (1) : pour ces protéines, en effet, la précipitation paraît à très peu près s'effectuer dans la zone de *p*H supérieure au point isoélectrique. Cette hypothèse, qui a servi à Jaffé pour proposer une méthode simple de détermination du *p*H isoélectrique, se trouve apparemment contredite dans le cas de la sérumalbumine. Est-ce une exception ? N'y a-t-il pas un facteur mal connu qui soit responsable du décalage net existant entre le *p*H isoélectrique et le *p*H limite de précipitation. Nous avons constaté l'importance de la présence de cations (et en particulier du calcium et du cuivre) sur la valeur du *p*H limite. En outre, ce point dépend de la préparation

(1) Les savons sont constitués par un gros ion. Leur comportement dépend pour une large part de leurs propriétés ioniques (104, 170).

Certains anions donnent avec les savons cationiques des sels insolubles : trichloracétate, phosphotungstate, silicotungstate, picrate, iodure, ferro et ferricyanure, permanganate, etc., un excès de saponium dissout le précipité.

D'autres ne donnent en aucun cas de combinaison insoluble : chlorure, phosphate, borate, nitrite, acétate...

Enfin certains donnent des combinaisons plus ou moins solubles selon le cation étudié : sulfate, nitrate.

Les sels d'acides gras (mélanges de saponiums et de savons) sont aussi insolubles dans l'eau. Mais ici un excès de l'anion, comme un excès de cation, est capable de dissoudre le précipité. Le précipité obtenu pour un rapport équimoléculaire est lui-même encore relativement hydrophile : facilement émulsionné par un léger excès de l'anion ou du cation, il ne se sépare que difficilement.

Solubilité dans l'éther. — Le précipité (iodure, nitrate, trichloracétate, ricinoléate, etc., de saponium) se rassemble à la température ordinaire en une *couche liquide* à la surface de l'eau. Lorsqu'on opère en présence d'éther, on constate que les combinaisons insolubles dans l'eau passent dans l'éther, entraînant ainsi un anion minéral, par exemple, dans ce solvant organique : rappelons que la solubilité du permanganate de zéphirol dans l'éther a été utilisée pour le titrage des solutions de zéphirol (104).

d'albumine utilisée. Avec une sérumalbumine de cheval, dialysée douze jours à partir d'un *p*H acide (*p*H 4) afin d'éliminer le mieux possible les cations minéraux, nous avons obtenu un *p*H critique voisin de 6,5 et en même temps une valeur critique du rapport zéphirol/protéine très inférieure aux précédentes et voisine de 3 mg. de zéphirol pour 100 mg. d'albumine. En ajoutant à cette préparation des traces d'ions calcium (de l'ordre de 0,01 à 0,1 ion mg. pour 100 mg. d'albumine) nous avons trouvé une élévation du *p*H critique vers *p*H 7 à 8 et une élévation très nette de la valeur critique du rapport zéphirol/protéine. En conclusion :

1° L'absence de précipitation pour les doses de zéphirol inférieures à la valeur critique du rapport zéphirol-protéine, semble due à la teneur de l'albumine en cations concurrents (Ca^{++}, Cu^{++}, Fe^{++}, etc.) ;

2° La valeur du *p*H critique de précipitation de l'albumine dépend également de cette teneur en cations et tend vers le *p*H isoélectrique quand on élimine les ions minéraux.

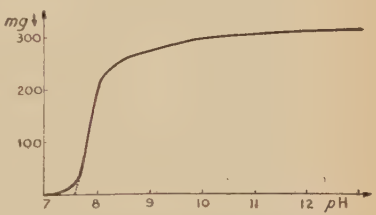


Fig. 5. — Maximum de précipitation en fonction du *p*H.

L'exemple de l'albumine nous montre qu'on peut déterminer le *p*H limite de précipitation d'une protéine par un saponium (peut-être caractéristique de la protéine), mais qu'il faut tenir compte d'une part de l'influence du rapport saponium/protéine et de l'influence des sels minéraux présents dans le milieu (ou complexifiés avec les protéines), d'autre part que ce *p*H n'est pas strictement le *p*H isoélectrique. En conclusion, pour déterminer le *p*H limite, on devra tracer la courbe du maximum de précipitation de la protéine par des quantités variables de saponium, en fonction du *p*H. Nous avons tracé la courbe obtenue avec l'une des préparations de sérumalbumine cristallisée trois fois et dialysée 6 jours : cette courbe est l'enveloppe des courbes de la figure 2, page 678. (Il subsiste une petite indétermination pour le point de rencontre de la courbe avec l'axe des abscisses : nous l'estimons ici voisin de 7,7).

Quel est le mécanisme de cette précipitation ?

Nous avons montré qu'il ne s'agit pas d'un relargage par le saponium, mais d'un complexe stœchiométrique qui précipite à partir d'un certain rapport zéphirol/protéine et au-dessus d'un certain *p*H critique (plus ou moins proche du *p*H isoélectrique). Ce complexe est aussi soluble dans un excès de saponium.

D'après les travaux de Putnam et Neurath (339) et de Pankhurst et Smith (313) sur les complexes protéine-savon anionique, le savon se fixerait sur les groupes polaires de la protéine ; et, les groupes ape-

laires étant ainsi orientés vers l'extérieur, le complexe deviendrait insoluble. Les rapports optimaux de précipitation savon/protéine seraient en relation avec le nombre de groupes basiques libres de la protéine. La solubilisation dans un excès de savon donne lieu à des interprétations diverses. Pour les uns, une seconde couche de savon inversement orientée et attirée par des forces de Van der Waals recouvrirait le complexe d'une couche polaire. Pour les autres, l'excès de savon ferait apparaître de nouveaux groupes polaires de la molécule protéinique.

Il est très vraisemblable que le cas des savons cationiques est analogue : les cations zéphirol se fixeraient par leurs groupes polaires sur les pôles acides de la protéine. Cette hypothèse est d'autant plus probable que le zéphirol se comporte dans ces conditions à peu près comme les cations lourds minéraux (mercure).

La liaison est plus forte qu'une simple liaison saline : les chaînes hydrophobes du saponium y participent peut-être ; nous discuterons ces possibilités après une étude physicochimique des complexes protéine-saponium.

Quant à la solubilisation dans l'excès de zéphirol, elle est, croyons-nous, la résultante de deux processus concomitants :

1° Une déformation des particules protéiniques : distorsion si on utilise un modèle analogue à ceux de Bressler et Talmud (33), dissociation de feuillets dans le cas de la théorie de Dervichian (66, 67). Cette dissociation ferait apparaître de nouvelles faces sans doute hydrophobes de la molécule protéinique, capables de fixer de nouvelles molécules de zéphirol.

2° Une orientation inverse des chaînes de zéphirol, le groupe polaire hydrophile étant alors tourné vers la phase aqueuse, et la chaîne apolaire attirée par ces faces hydrophobes de la molécule protéinique.

Enfin, la solubilisation du complexe en milieu fortement alcalin peut s'expliquer partiellement par l'apparition de nouvelles fonctions acides (énolisation des liaisons peptidiques), mais elle est sans doute en relation avec la présence des ions Na^+, comme semble l'indiquer le fait que tous les sels de sodium aient une action analogue. Les cations minéraux rendraient la molécule protéinique plus hydrophile : une plus grande quantité de zéphirol serait nécessaire pour rendre la cénapse saponio-protéique insoluble.

La sérumalbumine est une protéine spécialement sensible à l'influence des ions minéraux ; en effet les autres protéines essayées (caséine, ovalbumine, sérumglobulines) précipitent à partir d'un *p*H limite voisin du *p*H isoélectrique, comme s'ils étaient moins influencés par les ions perturbateurs. Cependant, pour elles aussi on note une modification des courbes de précipitation en présence de sels minéraux.

2. — Précipitation des protéines du sérum par les savons cationiques

Nous n'avons pas encore tenu compte de l'influence d'une autre protéine sur la précipitation protéine-saponium. Or, dans l'étude de la précipitation d'un milieu biologique, on a toujours affaire à un mélange de protéines. Il est donc intéressant de chercher le comportement d'un milieu complexe tel que le sérum. Son importance biochimique en fait un matériel d'étude fondamental et nos résultats contribueront d'une part à une connaissance plus approfondie des protéines du sérum, d'autre part à nous renseigner sur la précipitation de mélanges de protéines par les savons cationiques.

A côté de la sérumalbumine purifiée, dont nous avons étudié le comportement, le sérum de cheval fournit par précipitation fractionnée au sulfate d'ammonium, des globulines, précipitées par $SO_4(NH_4)_2$ à demi-saturation, dites globulines totales ; de celles-ci on peut encore isoler, par une précipitation à 34 o/o de saturation en $SO_4(NH_4)_2$, des γ-globulines qui représentent une fraction grossièrement homogène à l'électrophorèse alors que les autres globulines (α et β) sont difficiles à obtenir isolées.

Nous avons donc étudié la précipitation du sérum total de cheval par le zéphirol, suivant les trois points de vue précédents : concentration en zéphirol, *p*H et influence des sels. Nous avons enfin complété cette étude par celle des γ-globulines (1).

1. Précipitation du sérum total. — a) *Précipitation en fonction de la teneur en zéphirol et du* pH. — 1° A $p\text{H} < 4$ le sérum ne précipite pas, quelle que soit la teneur en zéphirol.

2° A *p*H 5 la précipitation est faible et n'a lieu que de 0 à 20 mg. de zéphirol. A *p*H 5 elle croît de 0 à 10 mg. de zéphirol, reste à peu près constante jusqu'à 20 mg. et décroît ensuite pour retomber à 0 vers 50 mg. de zéphirol. A *p*H 7 et à *p*H 8 la courbe est sensiblement la même. La moitié des protéines du sérum environ est ainsi précipitable à ces *p*H et le précipité est soluble dans un excès de zéphirol.

3° Au-dessus de *p*H 8, le précipité ne se forme plus pour les très petites quantités de zéphirol : la courbe se déplace peu à peu vers les fortes teneurs en zéphirol. Le maximum de précipitation s'élève jusqu'à précipitation totale des protéines du sérum (à partir de *p*H 10 ou 11). La dissolution dans un excès de zéphirol est de plus en plus difficile et ne se fait plus lorsque le *p*H dépasse 10,5.

(1) Nous nous contenterons de résumer les résultats déjà publiés (326).

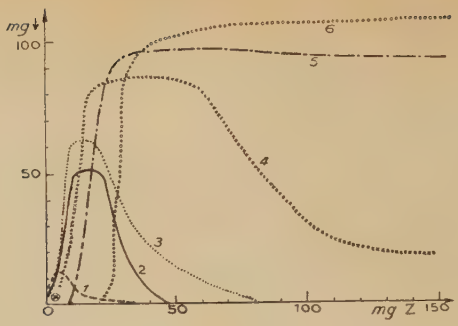


Fig. 6. — 6 courbes nos 1 à 6 pour 8 *p*H : 5-6-8-9,6-10,6-11.

Poids du précipité (↓) obtenu à partir de 1 ml. de sérum en fonction de la dose de zéphirol (Z).

La figure 7 résume l'étude de la *précipitation en fonction du* pH. Ici encore, comme dans le cas de l'albumine cristallisée, la précipitation ne dépend pas simplement des concentrations de protéines ou de zéphirol mais seulement du rapport zéphirol/protéine (complexes stœchiométriques).

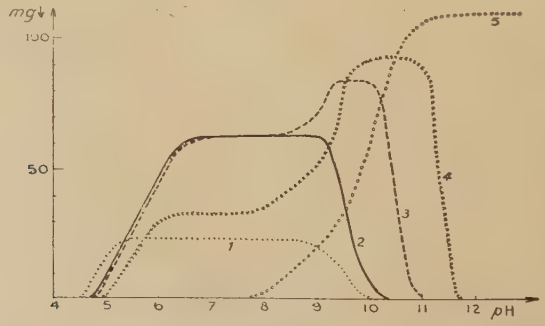


Fig. 7. — 5 quantités différentes de zéphirol : 5 mg.-10 mg.-20 mg.-30 mg.-100 mg.

Poids du précipité (↓) obtenu à partir de 1 ml. de sérum par une quantité constante de zéphirol en fonction du *p*H.

Si on compare ces résultats avec ceux qu'on obtient avec la cristalbumine, on remarque que la précipitation commence dès *p*H 4,5 qu'elle s'effectue selon deux courbes nettement différentes. Ces deux courbes correspondent-elles à la distinction albumine et globuline ? Le palier est nettement marqué dans la figure 8 qui représente la courbe du maximum de précipitation en fonction du *p*H (enveloppe

des courbes 7). Schmidt (364) obtient des résultats analogues. Mais, il affirme que la première partie de la courbe (de *p*H 4,5 à *p*H 8) représente la précipitation des globulines seules. Il observe même la présence de paliers secondaires qu'il attribue à chacune des trois fractions de globulines α, β et γ. Mais l'étude électrophorétique que nous avons faite (voir p. 694) est en contradiction formelle avec les conclusions de Schmidt.

Pour toutes les expériences précédentes, nous avons dilué le sérum de 1 à 8 cm³. La dilution, à elle seule, sans zéphirol aurait eu pour effet de précipiter une petite fraction euglobulinique. Pour étudier l'action des très petites doses de zéphirol sur le sérum, il convient donc d'éviter une telle dilution. Dans ces conditions (et à *p*H 7,3) rien ne précipite pour les très faibles doses de zéphirol (inférieures

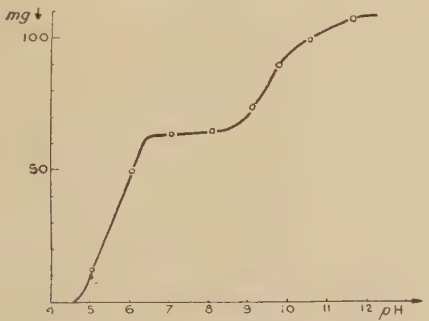


Fig. 8. — Maximum de précipitation en fonction du *p*H.

à 0,4 mg.). Nous constatons ensuite l'existence d'un palier de précipitation pour les doses de zéphirol allant de 1 à 5 ou 7 mg. par centimètre cube de sérum. A partir de 7 mg. de zéphirol, le sérum laisse précipiter une fraction beaucoup plus abondante. Le premier précipité est minime (7 à 10 mg. par cm³ de sérum) ; il se forme très lentement : nous ne l'avons recueilli, par centrifugation, qu'après 8 heures de contact (1).

Les résultats sont résumés dans le tableau et la courbe suivants :

Zéphirol .	0	0,4	0,6	0,8	1,0	1,25	1,50	2,0	2,50	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
Poids du précipité	0	0,5	1 à 2	2,25	6,8	6,7	6,8	6,8	7,3	7,5	8,5	10	11	12	50	59

(Nous avons limité le tableau à la première partie de la courbe).

(1) Il arrive que le précipité soit moins dense que l'eau et se rassemble en surface.

Les chiffres sont exprimés en milligrammes par centimètre cube de sérum.

Nous étudierons plus précisément ce premier précipité au chapitre III : il s'agit d'une fraction très riche en lipides.

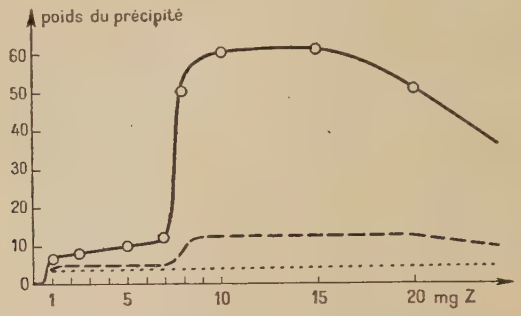


Fig. 9. — Poids du précipité (↓) obtenu à partir de 1 ml. de sérum en fonction de la dose de zéphirol.

(En pointillés les teneurs du précipité en lipides et en lipides + zéphirol : voir p. 721).

b) *Influence des sels minéraux.* — Les sels minéraux ont une influence sur la pente des courbes, sur la quantité de zéphirol nécessaire pour avoir une précipitation (commençante ou totale), sur la dissolution dans un excès de zéphirol (fig. 10). Nous avons tracé les courbes de précipitation à *p*H 8 ; nous avons amené 1 cm³ de sérum à une dilution finale de 5 cm³ par l'addition de solutions de chlorure de sodium de concentrations croissantes.

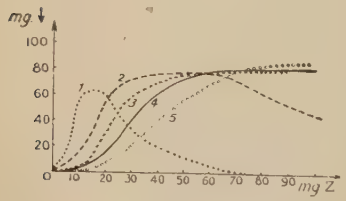


Fig. 10. — 5 quantités différentes de ClNa : 0-45 mg-90 mg.-180 mg.-900 mg.

Poids du précipité (↓) obtenu à partir de 1 ml. de sérum en fonction de la dose de zéphirol (Z) en présence de quantités variables de chlorure de sodium ajouté.

On ne peut pas tracer les courbes de précipitation du sérum total en l'absence totale de sels, car la dialyse du sérum élimine la fraction euglobulinique.

Voici une courbe de précipitation de sérum dialysé débarrassé de ses euglobulines. 1 cm³ (contenant 75 mg. de protéines), amené par de la soude *n*/10 à des *p*H croissants, additionné de 30 mg. de zéphirol.

Par comparaison avec la courbe 4, figure 7, nous concluons que les euglobulines faisaient partie des protéines précipitant aux *p*H 4,5 à 7.

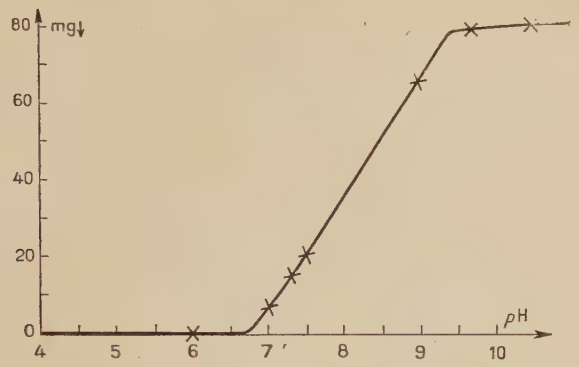


Fig. 11. — Précipité obtenu à partir de 1 ml. de sérum dialysé, privé de ses euglobulines, en présence de 30 mg. de zéphirol en fonction du *p*H.

c) *Influence de la nature du saponium.* — La nature du saponium a une influence notable sur les courbes de précipitation . alors que le désogène se comporte d'une façon très voisine du zéphirol, la sapamine MS s'en distingue par la faible quantité de protéines du sérum qu'elle précipite au voisinage de la neutralité. En milieu fortement alcalin, la sapamine précipite la totalité des protéines du sérum, comme les deux autres saponiums, tandis qu'à *p*H 8 par exemple, nous obtenons les résultats numériques suivants (à partir de 1 cm^3 de sérum) ; les chiffres en milligrammes indiquent la quantité de saponium nécessaire à l'obtention du maximum de précipité, le poids de ce précipité au maximum de précipitation et le poids des protéines contenues dans ce précipité.

	Zéphirol	Désogène	Sapamine MS
Saponium	10 à 12	11 à 14	18 à 25
Précipité (1)	60	66	30
Protéines.	47	52	23

(1) Le poids de précipité correspond à l'ensemble protéines + lipides + saponium précipité.

On peut caractériser les saponiums par plusieurs données numériques : dose minimale donnant un précipité avec le sérum (premier petit précipité), dose minimale donnant un abondant précipité (deuxième précipitation), dose donnant le maximum de précipité, dose maximale au-dessus de laquelle le sérum ne précipite plus; nous pouvons désigner ces quatre doses par les lettres m, n, p, q.

Comparons les chiffres obtenus avec les trois saponiums (en mg.) sur 1 cm³ de sérum de cheval.

En mg.	Zéphirol	Désogène	Sapamine MS
m	0,40	0,24	0,65
n	7	8	12
p	10	11	18
q	50	65	75

La comparaison est facilitée si nous affectons chaque activité d'un coefficient proportionnel, comme nous l'avons fait page 682 en attribuant au zéphirol la valeur 100.

	Zéphirol	Désogène	Sapamine MS
Poids moléculaire	100	135	150
m	100	60	160
n	100	114	170
p	100	110	180
q	100	130	150

Alors que les trois dernières activités se correspondent à peu près de façon équimoléculaire, la première (m) montre une anomalie pour le désogène. Nous verrons plus loin que dans l'action des saponiums sur les lipides et les cénapses lipidiques, les coefficients présentent cette même singularité. Nous en concluons que les lipides jouent un rôle dans le point de début de précipitation du sérum (m). Nous confirmerons ceci au chapitre III.

Nous allons voir qu'un cinquième nombre peut encore servir à caractériser et à comparer les divers saponiums dans leur action sur les protéines.

d) *Précipitation en milieu dilué.* — Nous avons jusqu'ici admis que la précipitation des protéines par les saponiums ne dépendait pas de la dilution, puisqu'il s'agit d'un complexe stœchiométrique insoluble (Nous avons simplement constaté que la précipitation des

euglobulines pouvait interférer avec ces résultats, du fait que le sérum est un milieu riche en sels minéraux). Cependant, le sérum dilué, au lieu de précipiter immédiatement avec le zéphirol, se trouble, et le précipité n'apparaît que plus tardivement. La réaction ressemble alors à la *floculation d'un anticorps par un antigène*. On y retrouve la *zone de floculation*, le complexe étant soluble dans un excès de protéines ou de réactif : le saponium se comporte comme un antigène non spécifique vis-à-vis de la protéine qui se comporte comme un anticorps non spécifique. Cette analogie peut nous aider à comprendre le mécanisme de la précipitation des antigènes et des anticorps. La méthode de Ramon (348) peut être appliquée à la réaction protéines-saponium : elle consiste à faire une gamme de tubes contenant des quantités variables de saponium et une quantité fixe de protéines et à mesurer le temps au bout duquel apparaît le précipité. Le tube qui flocule le premier correspond à une neutralisation réciproque optimale des deux corps.

Les doses optimales de saponium (qu'on peut désigner par la lettre *r*) nous montrent, par la méthode de comparaison déjà utilisée plus haut, que cette activité des saponiums se rapproche de l'action sur les lipides (comme pour les doses *m*).

	Zephirol	Désogène	Sapamine MS
r	100	55	170

On connaît l'importance des lipides dans les réactions de floculation antigène-anticorps (142, 158) ; l'optimum de floculation serait donc ici aussi en liaison avec la teneur du sérum en lipides. Et la dose correspondante ne serait pas identique à la dose de combinaison stœchiométrique avec les protéines.

Avant de pouvoir interpréter l'action des saponiums sur le sérum total, nous devons examiner l'action sur des fractions isolables du sérum. Nous avons vu l'action sur la sérumalbumine ; étudions maintenant le comportement des globulines γ.

2. Précipitation des globulines γ. — Les globulines γ ont été préparées par précipitation du sérum par le sulfate d'ammonium à 34 o/o de saturation (technique de Cohn). Le précipité est dissous dans de l'eau physiologique et dialysé contre l'eau physiologique (ClNa à 0,9 o/o dans l'eau bidistillée) jusqu'à disparition du sulfate d'ammonium.

La solution utilisée contenait 98 mg. de globulines par centimètre cube. Nous avons opéré de la même façon que pour le sérum total (le

témoin sans zéphirol donne une précipitation de 20 mg. de globulines (euglobulines) dans les conditions décrites à *p*H 6,7).

En fonction de la quantité de zéphirol à *p*H constant, la précipitation se produit à peu près comme dans le cas du sérum total (fig. 12). La comparaison des courbes des fig. 12 et 6 ne nous montre que peu de différences essentielles. Notons cependant les points suivants :

1° La précipitation est plus abondante dès les très petites quantités

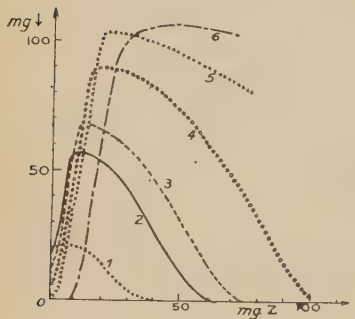


Fig. 12. — 6 *p*H différents : 4,7-6,0-8,7-9,3-9,6-10,5.

Précipitation des globulines-γ. Poids du précipité (↓) (à partir de 98 mg.) en fonction de la dose de zéphirol (*z*).

de zéphirol : ceci est dû à la richesse en *euglobulines*, comme le montrent les courbes de précipitation d'un sérum privé de ses euglobulines par dialyse. En fait, nous constatons que la présence de zéphirol en petite quantité s'oppose partiellement à la précipitation par simple dilution des euglobulines.

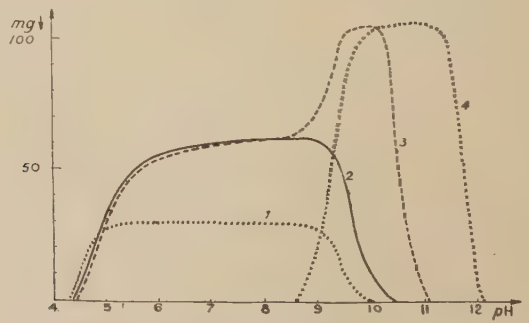


Fig. 13. — 4 quantités différentes de zéphirol : 5 mg.-10 mg.-20 mg.-70 mg.

Précipitation des globulines-γ (98 mg.) en fonction du *p*H par des doses constantes de zéphirol.

2° La précipitation est à peu près totale pour une quantité de zéphirol assez nettement plus petite.

En fonction du *p*H les courbes (fig. 13) ressemblent, elles aussi, à

celles de la figure 7. Nous constatons aussi la présence d'un palier que la courbe 14 (maximum de précipitation en fonction du *p*H (enveloppe des courbes 13)) marque manifestement.

La précipitation débute vers *p*H 4,3. Le palier qui va de *p*H 5,7 à *p*H 8,5 environ semble correspondre à la précipitation de la moitié des globulines γ. Cette fraction précipite de façon progressive avec la quantité de zéphirol ajoutée, et le précipité est alors proportionnel à la quantité de zéphirol ajoutée. La seconde fraction ne précipite qu'au-dessus de *p*H 8,5 et pour une teneur en zéphirol dépassant 10 mg. pour 100 mg. de globulines. Cette seconde fraction rappelle le comportement de la sérumalbumine.

La première fraction se redissout facilement dans un excès de zéphirol. Etant donné le *p*H élevé, la seconde fraction est plus difficile à remettre en solution.

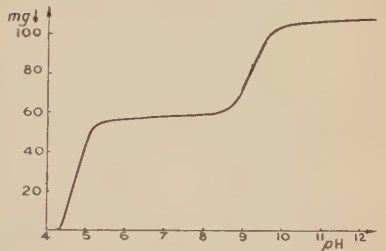


Fig. 14. — Maximum de précipitation en fonction du *p*H.

Nous concluons de ces expériences que vis-à-vis de la précipitation par le zéphirol, les globulines γ, simplement séparées par le sulfate d'ammonium à 34 o/o de saturation, sont hétérogènes.

3. Interprétation des résultats. Comportement du sérum sanguin. — Lorsque nous opérons sur les globulines totales (précipitées à 51 o/o de saturation en $SO_4(NH_4)_2$), nous retrouvons des courbes analogues à celles que nous venons de tracer pour les globulines γ. Ici encore, une première fraction précipite dès *p*H 4,5 et représente près de la moitié des globulines. La seconde fraction ne précipite qu'au-dessus de *p*H 8-8,5.

Dans la fraction du sérum non précipitée à 51 o/o de saturation en $SO_4(NH_4)_2$ (albumines totales), il y a également une fraction qui précipite par le zéphirol au-dessous de *p*H 7. Lorsqu'enfin on cristallise plusieurs fois la sérumalbumine, nous avons vu qu'elle précipite alors de façon à peu près homogène au-dessus de *p*H 7,7.

Nous retrouvons approximativement les courbes de précipitation du sérum total en additionnant les diverses courbes de précipitation dans les mêmes conditions.

Le sérum paraît donc contenir principalement deux sortes de protéines : l'une, à la façon de la sérumalbumine, ne précipite que pour des *p*H supérieurs à 7-8, et à partir d'une teneur en zéphirol voisine de 0,4 molécule-mg. par gramme de protéine. L'autre, à la façon des euglobulines, précipite à partir de *p*H 4,4, proportionnellement à la

teneur en saponium. Les deux fractions se dissolvent dans un excès de zéphirol.

Nous avons cherché à préciser leur nature par une identification électrophorétique. Nous avons opéré à *p*H 7,38 (à ce *p*H la cristalbumine n'est pas précipitée par l'addition de zéphirol). Le sérum-témoin est dialysé contre le tampon phosphaté M/15, puis dilué au 1/4 par ce même tampon. L'échantillon où nous avons ajouté 11,2 mg. de zéphirol par centimètre cube a donné un précipité que nous avons écarté. Nous avons ainsi séparé les protéines précipitables à *p*H 7,38 des autres : ces dernières sont dialysées dans les mêmes conditions que le témoin.

Les courbes électrophorétiques (1) (obtenues après 5 000 secondes dans un gradient de potentiel de 5 v./cm.) nous donnent les résultats suivants exprimés o/o de protéines totales du sérum (fig. 15).

	Témoin	Fraction non précipitée par le zéphirol
Albumines	38	30
Globulines α.	11	2,5
» β.	16	
» γ.	33	21,5
Total.	98	54

Les protéines précipitées représentent donc 20 o/o de la fraction albuminique, 90 o/o des globulines α et β, et 35 o/o des globulines γ.

1° Ce sont les globulines α et β qui sont les fractions les plus précipitables.

2° Puisqu'une fraction albuminique importante précipite, on peut penser que l'albumine, bien qu'homogène à l'électrophorèse, contient une fraction distincte de la cristalbumine. Ceci est en accord avec nos expériences de précipitation sur les albumines totales séparées à 51 o/o de saturation en $SO_4(NH_4)_2$.

3° Les globulines γ électrophorétiques sont hétérogènes comme les globulines γ isolées à 34 o/o de saturation en $SO_4(NH_4)_2$.

Nous verrons que le problème de la précipitation des protéines du sérum par les saponiums dépasse le simple cadre des protéines (voir p. 50, les recherches sur les *cénapses lipidoprotéidiques*).

Nous avons également cherché à quelle fraction électrophorétique

(1) Les électrophorèses ont été effectuées dans le laboratoire de M. Audubert par M. de Mende. Nous sommes heureux de pouvoir les remercier ici très vivement.

on pouvait rattacher la première fraction précipitée dès les très petites doses de zéphirol : les diagrammes électrophorétiques, obtenus soit sur du sérum de cheval, soit sur du sérum humain, nous montrent dans ces deux cas une modification portant sur les globulines β et α. Nous avons traité le sérum par du zéphirol (1,2 mg. et 4 mg. par cm^3 de sérum) et filtré le précipité obtenu après 6 heures de repos. Les électrophorèses furent effectuées dans les conditions précédentes (sérum dilué au 1/4, *p*H 7,38) (fig. 16).

Sans qu'on puisse exactement chiffrer la quantité de globulines α

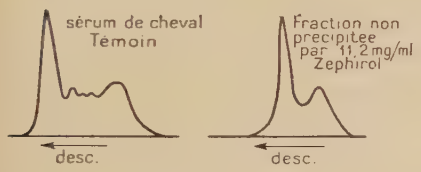


Fig. 15.

Fig. 15. — Sérum de cheval.

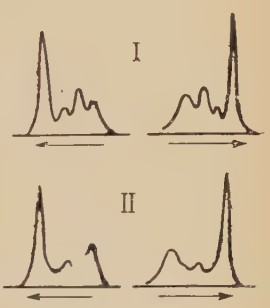


Fig. 16. — Sérum humain

I. Témoin (sans zéphirol).

II. Fraction non précipitée par 1,2 mg. zéphirol/ml.

III. Fraction non précipitée par 4 mg. zéphirol/ml.

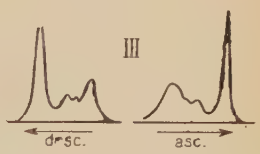


Fig. 16.

ou β manquante, on note que *les très petites doses de zéphirol* (1,2 mg.) *affectent d'abord et surtout la zone des* GLOBULINES β (dont on connaît la forte teneur en *lipides*) (voir chap. III, p. 721) : on voyait même une légère opacification de la solution (due à une floculation difficile à expliquer), au voisinage de la frontière de queue des globulines β dans le cas du sérum humain, plus riche en globulines β. *Les doses un peu plus fortes de zéphirol* (4 mg.) *touchent ensuite les* GLOBULINES α. C'est pour des doses nettement plus fortes (10 mg. et plus) qu'un précipité important entraîne le reste des globulines α et β, une partie des globulines γ et des albumines.

Les saponiums réalisent donc une séparation des protéines, mais en catégories qui ne se superposent pas aux catégories antérieurement décrites. Sur des diagrammes tridimensionnels (poids du précipité, dose de saponium, *p*H), on observe l'existence de 3 paliers

correspondant à *3 fractions protéiques* dont nous avons vu les domaines de précipitation :

La première (5 à 10 o/o des protéides du sérum), très riche en lipides, correspond à une partie des globulines β et α.

La seconde (40 o/o des protéides du sérum) comprend le reste des globulines β et α, 35 o/o des globulines γ et 20 o/o des albumines.

La troisième (le reste des protéides sériques) renferme en particulier la cristalbumine et des pseudoglobulines γ.

3. — Propriétés des complexes protéines-saponiums

A propos de la nature des composés formés entre protéines et saponiums (nous avons déjà abordé la question page 694), nous pouvons déjà faire les remarques suivantes : l'importance du *p*H dans la précipitation des protéines et le fait que protéines et saponiums sont inversement ionisés, rendent probable l'hypothèse de liaisons salines. Mais (malgré l'étroitesse du sens du mot complexe pour les chimistes) nous reconnaissons aux composés protéine-saponium quelques propriétés des *complexes imparfaits* : en effet les composés paraissent stœchiométriques et chaque composant se trouve partiellement masqué à ses réactifs habituels : le pouvoir hémolytique des saponiums est fortement diminué (voir p. 739) et la protéine ne précipite plus avec les cations lourds comme le cuivre à un *p*H inférieur au *p*H limite de précipitation avec le saponium. Le rôle des chaînes hydrophobes nous indique qu'à côté des liaisons salines, il existe sans doute des liaisons par forces de Van der Waals. Aussi le terme de complexe peut-il être avantageusement remplacé par celui de *cénapse* déjà consacré par l'usage pour les liaisons lipide-protéine.

1° Solubilité des cénapses protéines-saponiums. — L'étude de la précipitation des cénapses protéines-saponiums en milieu aqueux nous a montré l'existence *d'un composé stœchiométrique insoluble dans un domaine de* pH *supérieur au* pH *isoélectrique. La composition de cette cénapse varie avec la quantité de sels minéraux présents (et avec le* pH*). Elle dépend également de la nature du saponium et de celle de la protéine.* Le précipité d'albumine-zéphirol est très visqueux : il s'enroule sur l'agitateur à la manière des associations nucléoprotidiques. Il colle aux parois du verre. Il est plus ou moins hydraté, selon le *p*H : à *p*H voisin de 8, il se rassemble même dans certaines conditions en une phase liquide translucide jaune plus dense que la phase aqueuse : il s'agit d'un coacervat comme ceux qui ont été déjà vus par Mlle Magnant et Dervichian (70).

Les domaines de solubilité de ces complexes dans l'eau ont été décrits pour la sérumalbumine et les protéines du sérum. Ces

domaines sont profondément modifiés par les sels minéraux : la figure 4 nous en donne un exemple net.

Notons que la combinaison de 110 mg. d'albumine avec 16 ou 17 mg. de zéphirol, combinaison insoluble dans l'eau, mais soluble dans les solutions salines (fig. 4), réalise un modèle d'euglobulines. De même la combinaison de 110 mg. d'albumine avec 30 à 35 mg. de zéphirol, insoluble pour des concentrations salines moyennes mais soluble dans les solutions salines concentrées et dans l'eau pure, rappelle le comportement des nucléoprotéides.

Les cénapses saponio-protéidiques insolubles dans l'eau, lorsqu'elles sont isolées, sont solubles dans certains solvants organiques, en particulier dans l'alcool.

2° Stabilité des cénapses protéines-saponiums. — Nous avons cherché à séparer la protéine du saponium après la précipitation de la cénapse : le problème était intéressant pour l'application des savons cationiques à l'étude des protéines, dans les cas où on a besoin de retrouver la protéine intacte. Malheureusement, après dissociation de la cénapse par l'alcool et l'éther à — 15° C. (technique de délipidation de Hardy et Gardiner-Hewitt (137, 151)), la protéine est restée partiellement insoluble dans l'eau : le saponium a dénaturé la protéine. Par simple extraction à l'éther de la cénapse remise en solution aqueuse alcaline, il est impossible de séparer le saponium.

Nous n'avons donc encore aucune méthode de dissociation capable de régénérer la fraction protéinique intacte.

La présence du saponium accroît considérablement la stabilité de la protéine à la chaleur : on peut amener à l'ébullition, sans coagulation, une solution d'albumine à *p*H 6 ou 7 (inférieur à 7,7) contenant 0,8 g. de zéphirol par gramme d'albumine.

3° Influence du saponium sur le *p*H de la solution de protéine. — On sait que l'introduction d'un sel minéral, capable d'entrer dans un complexe avec les protéines, modifie le *p*H d'une solution de protéine : ainsi l'addition de sulfate de cuivre à une solution d'albumine abaisse le *p*H autant qu'une quantité équimoleculaire d'acide sulfurique (269, 270). Puisque le cation saponium se fixe sur la protéine, il est logique de penser que le sel de saponium agit comme le sel de cuivre.

En effet, après addition du saponium, le *p*H de la solution protéique diminue, mais seulement légèrement. Le *p*H continue à diminuer lentement pendant quelques heures. Cette modification du *p*H est beaucoup plus nette au-dessus du *p*H critique de précipitation qu'au-dessous. Mais l'acidification est bien plus faible que celle qu'on aurait eu avec une quantité équimoléculaire d'acide (six fois moins en milieu alcalin). L'action du saponium est donc différente de celle des sels minéraux dont les cations forment des complexes avec la protéine.

Voici les courbes obtenues avec la sérumalbumine cristallisée iso-

électrique et avec le sérum sanguin. Nous avons mis en abscisses la quantité de soude $n/10$ ou d'acide chlorhydrique $n/10$ ajoutée à 2 cm³ de solution protéique, et en ordonnées le pH de la solution avant et aussitôt après addition de zéphirol. A 2 cm³ de solution d'albumine à 5,8 o/o nous avons ajouté 2 cm³ de solution de zéphirol à 1 o/o (soit environ 0,06 mol.-mg.). A 2 cm³ de sérum nous avons ajouté 11 cm³ de solution de zéphirol contenant 1/6 mol.-mg. de zéphirol (soit environ 57 mg.).

L'abaissement du pH est relativement important dans la zone où le précipité se forme. Aussi faut-il tenir compte de cette variation possible dans les résultats précédemment exposés. Nous avons toujours

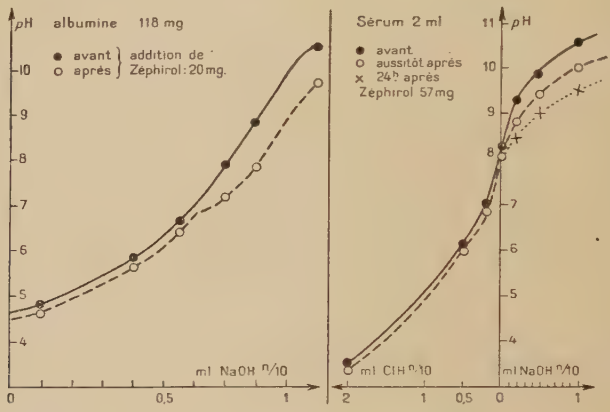


Fig. 17. — pH des solutions protéiques avant et après addition de zéphirol.

estimé le pH avant l'addition de zéphirol. (La forme des courbes ne serait guère différente avec les pH estimés après). Cette modification du pH, prolongée dans le temps, semble indiquer une dénaturation de la protéine.

Si la modification du pH est un indice de la formation du complexe protéine-saponium, nous devons conclure que le complexe n'existe nettement qu'au-dessus du pH isoélectrique, ou plutôt du pH « critique » de précipitation de la solution protéique dans les conditions de salinité données.

Le sérum dialysé contre l'eau bidistillée présente une modification du pH plus importante que le sérum.

L'abaissement de pH varie avec la quantité de saponium et atteint un palier pour une teneur correspondant à l'optimum de précipita-

tion : par exemple 2 cm³ d'albumine (118 mg.) + 1 cm³ NaOH $n/20$ sont additionnés de solution de zéphirol (Z) :

Z en mg. . .	0	3	5	10	15	20	25
*p*H	10,5	10,5	10,4	10,1	9,8	9,7	9,65

4° Tension superficielle des mélanges protéines-saponiums. — Les saponiums sont fortement tensioactifs. La mesure de la tension superficielle peut nous apporter d'utiles renseignements sur les associations possibles des saponiums avec les protéines (1).

L'étude de la tension superficielle des solutions de savons et de protéines (Lecomte du Nouy, Dognon, Gougerot (74, 127, 225, 226, 227, 228) est rendue délicate par l'existence de trois phénomènes, qui la font varier au cours du temps, et qui ont été décrits sous les noms de phénomène de Gibbs, faux phénomène de Lecomte du Nouy, et phénomène de Lecomte du Nouy.

Nous avons retrouvé ces trois phénomènes dans l'étude des mélanges de saponiums et de protéines : pour cela nous avons utilisé l'appareil de Dognon et Abribat (2) ; cet appareil permet de suivre en fonction du temps la tension superficielle statique du liquide placé dans une capsule de platine.

Mettons tout d'abord dans la capsule de l'eau pure (10 cm³). La tension superficielle est voisine de 74 dynes/cm. Ajoutons une goutte de solution de zéphirol à 1 o/o (soit 200 γg.) à la surface de l'eau et suivons la tension superficielle TS en fonction du temps (en minutes) :

Temps.	1/2	1	2	3	5	7	10	12	14	16	20	30
TS . .	39	37	36	37,3	38,4	39,7	41,2	42,3	43	43,8	44,6	44,6

Cette remontée correspond à la dissolution en profondeur. Elle est assez forte si on la compare à celle de l'oléate de sodium (74). Elle correspond au faux phénomène de du Nouy.

(1) La méthode a déjà été utilisée, fréquemment pour mettre en évidence les combinaisons entre savons anioniques et protéines (72, 359, 360, 361, 369, 370) ou entre sels biliaires et protéines (25, 275, 403).

(2) Toutes ces expériences ont été effectuées dans le laboratoire de M. le Professeur A. Dognon. Nous remercions très chaleureusement MM. Dognon et Gougerot de l'extrême amabilité avec laquelle ils nous ont accueilli, guidé et aidé.

Pour mettre en évidence le phénomène de Gibbs, il suffit de bien agiter la solution, et de suivre de nouveau l'évolution de la tension superficielle. Etant donnée la dose (très grande par rapport à la surface du liquide) de zéphirol que nous avons introduite, la surface retrouve rapidement sa saturation et le phénomène est peu marqué. Les courbes ci-jointes (fig. 18) montrent ainsi les deux phénomènes avec une goutte de zéphirol à 1 o/o, puis avec une seconde goutte, puis avec une troisième.

Nous pouvons comparer ces résultats avec ceux qu'on obtient en remplaçant l'eau pure par une solution de protéines : du sérum, par exemple (10 cm^3). Le sérum donne à lui seul un phénomène de Gibbs

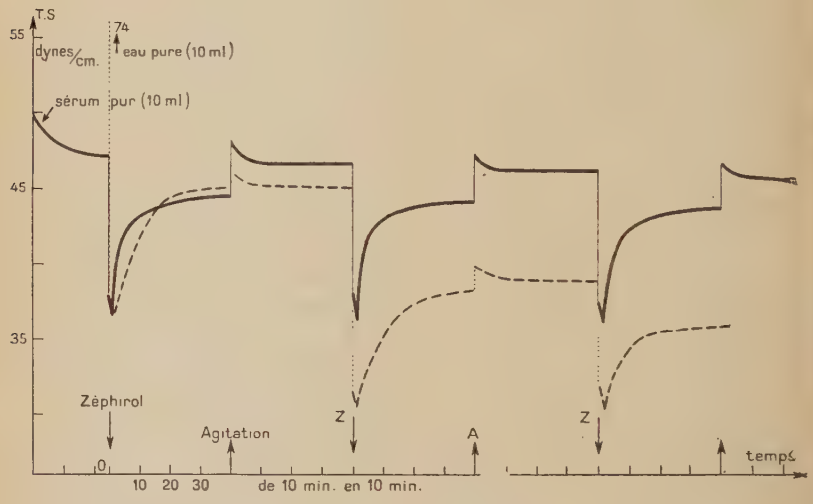


Fig. 18. — Tension superficielle en fonction du temps :
3 additions de 1 goutte de zéphirol à 1 o/o à l'eau pure (en tirets) et au sérum (en trait plein).

très marqué et très lent. Initialement à 50 dynes/cm., la tension superficielle s'abaisse à 47,5 au bout de 15 minutes et continue à diminuer lentement : après 24 heures, elle est voisine de 45. L'addition en surface d'une goutte de solution de zéphirol à 1 o/o (200 µg.) abaisse instantanément la tension superficielle comme sur l'eau pure. Puis la tension remonte par suite de la dissolution en profondeur. Ici nous avons non seulement le faux phénomène de du Nouy, mais peut-être aussi le vrai par adsorption du saponium sur les protéines. Sur la première goutte de zéphirol ajoutée, nous remarquons que la remontée est plus rapide qu'en l'absence de protéines. Le phénomène de Gibbs, recherché comme précédemment par agitation de la solu-

tion, est plus important qu'avec l'eau pure. On peut donc déjà conclure à l'existence du vrai phénomène de du Nouy, c'est-à-dire à la formation d'une cénapse saponio-protéidique.

Les gouttes suivantes apportent une confirmation de ce phénomène : en effet, la tension superficielle finale est plus haute en présence de sérum. La couche superficielle n'est donc pas saturée en saponium, même pour une dose assez importante de zéphirol (15 mg.). C'est donc probablement une cénapse saponio-protéidique qui s'étale en surface, et qui stabilise la tension superficielle à une valeur voisine de 32 dynes/cm. (saponium sans protéines 26 dynes/cm.).

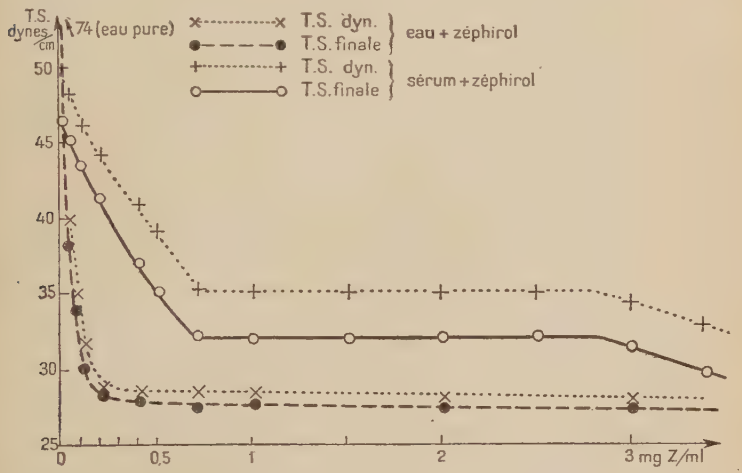


Fig. 19. — Tension superficielle (statique et dynamique) des mélanges sérum + zéphirol et eau + zéphirol.

La tension superficielle finale, vers laquelle tendent asymptotiquement les solutions (inférieurement si la solution n'a pas été agitée, supérieurement si elle a été agitée), caractérise l'équilibre de la loi de Gibbs entre la solubilité profonde et la solubilité superficielle, ainsi qu'une orientation des molécules. La variation de cette tension superficielle en fonction de la dose de zéphirol ajoutée à 10 cm^3 de liquide (eau ou sérum), montre graphiquement (fig. 19) l'existence de cette combinaison protéine-saponium. La tension superficielle dynamique (obtenue par compte-gouttes ou par arrachement) se rapproche de la valeur obtenue après agitation du mélange. Cette valeur, qui correspond à une concentration superficielle égale à la concentration profonde (les molécules superficielles non orientées), peut aussi caractériser un mélange donné de protéines et de saponium. Cette seconde courbe est beaucoup plus proche de la première

dans le cas de l'eau pure, le phénomène de Gibbs étant dans ce cas moins important.

Si au lieu d'ajouter le saponium au sérum, on suit l'ordre inverse, la courbe 20 obtenue complète la précédente pour les proportions importantes de saponium (zéphirol 2 mg. + sérum (0,1 cm³ à 4 cm³) + tampon boraté *p*H 7,8 (volume total 4 cm³)).

Ces courbes mettent en évidence les deux mêmes points singuliers que dans l'étude de la précipitation du sérum : au-dessus d'un point voisin de 6 ou 7 mg. de zéphirol/cm³ de sérum, la tension superficielle reste égale à celle du zéphirol seul. Elle monte ensuite et reste constante de 3 mg. à 0,7 mg., la zone comprise entre 0,7 mg. et 7 mg. de zéphirol/cm³ de sérum correspond à la précipitation de la cénapse riche en lipides. Ceci nous paraît confirmer l'hypothèse d'une

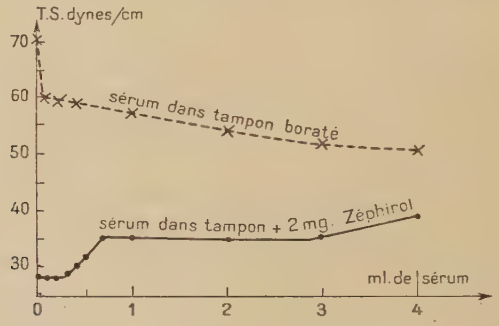


Fig. 20. — Tension superficielle dynamique des mélanges zéphirol-sérum et eau-sérum.

combinaison sous forme de *cénapse saponio-protéidique* dont la tension superficielle serait intermédiaire entre celle du saponium et celle des protéides.

L'extraction par l'éther (qui élimine une importante fraction lipidique, en particulier tout le cholestérol, voir p. 715) ne modifie pas la tension superficielle dans cette zone.

5° Electrophorèse. — Nous avons utilisé l'électrophorèse pour préciser l'existence de complexes protéines-saponium et la nature des liaisons mises en jeu.

Des expériences qualitatives ont été effectuées avec l'appareil de Machebœuf et Monnier (260), qui permet des mesures de longue durée. Des diagrammes quantitatifs ont été obtenus grâce à l'appareil de Tiselius (¹).

(¹) Nous devons ces diagrammes à l'amabilité de M. de Mende (laboratoire de M. Audubert).

Nous avons opéré tantôt sur la sérumalbumine cristallisée (solutions dialysées contre le tampon phosphaté M 15 à *p*H 7,38, amenées à 8 mg. par cm³), tantôt sur le sérum total ou fractionné par le zéphirol.

Notons que toutes les mesures ont été faites à un *p*H supérieur au *p*H isoélectrique.

En aucun cas nous n'avons constaté de modification de la mobilité électrophorétique d'une fraction protéique en présence de zéphirol : lorsque le zéphirol est en excès, il apparaît une frontière migrant en sens inverse des protéines. Lorsqu'il est en très petite quantité, il migre avec les protéines sans en modifier la mobilité et on ne décèle pas trace de saponium (par l'acide trichloracétique) hors des zones contenant des protéines. Avec de très grandes quantités de saponium (ayant remis en solution les protéines précipitées), on observe une précipitation au sein de l'appareil à électrophorèse.

Ces résultats permettent quelques conclusions nettes : 1° Les petites quantités de saponium entrent dans la formation d'un complexe (ou d'une cénapse) indissociable par l'électrophorèse. 2° Les quantités plus importantes sont aisément dissociables *(liaison saline)*. 3° Les molécules de saponium, fixées sur la protéine, n'en modifient pas la mobilité électrophorétique.

Les électrophorèses de sérum total et de fractions de sérum nous ont permis, comme nous l'avons déjà vu pages 694 et 695, de préciser l'action des saponiums sur le sérum.

6° Pouvoir rotatoire. — Le pouvoir rotatoire de la sérumalbumine cristallisée ne varie pas avec l'addition de zéphirol à *p*H 6,5. Comme dans le cas précédent, nous constatons que le saponium ne modifie pas la protéine (du moins dans les conditions de *p*H où nous avons opéré) :

A 20 cm³ de solution d'albumine à 3,70 o/o, nous ajoutons une solution de zéphirol à 25 o/o. Les lectures (raie verte du mercure) n'ont été possibles qu'au-dessous de 0,4 cm³ de zéphirol et au-dessus de 1,7 cm³. Entre ces deux doses, la solution bien que limpide diffuse la lumière et se montre presque opaque au polarimètre (phénomène de Tyndall). Cette opacité témoigne d'une *association des molécules* sous l'influence du zéphirol.

Z (en mg. par mg. d'albumine) . . .	0	0,135	0,27	0,61	0,95
α (pour 740 mg.). .	— 6°20	— 6°10	illisible	— 5°62	— 5°44
$[\alpha]^{18°}_{5\,460\,\text{Å}}$	— 84°	— 84°		— 83°	— 84°

7° Viscosité et pression osmotique. — La viscosité du sérum n'a présenté aucune modification par addition de sapamine MS jusqu'à une concentration de 2,5 mg./cm³ de sérum (début de précipitation) : les mesures ont été faites dans un appareil à bille.

Sapamine en mg./cm³ de sérum.	0	0,04	0,4	2,5
Temps de chute de la bille en secondes	57,6	57,6	57,6	57,6

Ces résultats sont en accord avec ceux qu'ont obtenus Neurath et Putnam (303) avec les détergents anioniques.

Les quantités de saponium mises en jeu étaient trop faibles pour provoquer des variations appréciables de la viscosité. Cependant des mesures de pression osmotique nous ont montré que des doses analogues provoquent des modifications importantes dans la grandeur moléculaire ; et il est donc assez surprenant de ne pas noter la moindre différence de viscosité dans l'expérience précédente.

Les mesures osmométriques ont été effectuées dans des sacs de collodion ou de viscose, la pression étant mesurée, après 48 heures à 72 heures d'équilibre, par un manomètre à eau. Le tube contenant la solution était en équilibre avec une solution salée à 9 o/oo.

Le sérum pur avait une pression osmotique de 35 cm. d'eau. Après addition de 2 mg. de sapamine MS par centimètre cube de sérum, nous avons obtenu une pression de 21 cm. d'eau. En ajoutant encore de la sapamine, nous avons obtenu des pressions encore plus faibles. Cet abaissement rapide de la pression osmotique nous prouve la formation d'associations moléculaires.

Outre l'intérêt de nous confirmer l'action des saponiums sur les protéines, ces résultats apportent des éléments nouveaux concernant la régulation osmotique du milieu intérieur : il est en effet possible que des détergents naturels (phosphatides, savons, sels biliaires, etc.) aient *in vivo* une action analogue sur les protéines. Nous appuyons ici une hypothèse, formulée en 1931 par M. Machebœuf, concernant l'influence de dérivés lipidiques sur la pression osmotique du sérum (259).

4. — Conclusions

1. *Cénapses saponio-protéidiques et mode d'action des saponiums sur les protéines.* — Un certain nombre d'observations nous conduisent à affirmer l'existence de complexes ou plutôt de cénapses saponium-protéine : l'étude de la précipitation des protéines, qui diffère d'une précipitation par liaison purement saline ; l'étude de la pression osmotique qui nous montre que les protéines (quoique non pré-

cipitées) s'associent en édifices plus gros ; l'opacification des solutions d'albumine ; l'entraînement électrophorétique des petites quantités de saponium ; l'étude de la tension superficielle des mélanges de protéines et de saponium ; l'étude du pouvoir antilytique des protéines (voir p. 739) ; la stabilité des associations saponium-protéine vis-à-vis des solvants ; l'abaissement du *p*H des solutions protéiques, etc. D'autres expériences nous montrent au contraire que ces associations protéine-saponium, lorsqu'elles ne sont pas précipitées, ont des propriétés physiques identiques à la protéine seule (pouvoir rotatoire, mobilité électrophorétique).

Nous avons déjà proposé p. 684 une hypothèse sur l'action des saponiums sur les protéines. L'étude physique que nous venons de faire nous permet peut-être de la préciser.

Les liaisons salines (cf. électrophorèse) jouant un rôle important, c'est vraisemblablement sur les radicaux anioniques de la protéine que se fixe le cation saponium. Les chaînes hydrophobes du saponium s'associent à d'autres molécules de saponium provoquant ainsi des associations entre molécules de protéines (cf. pression osmotique, précipitation, etc.). Les molécules (ou micelles) de saponium se trouvent ainsi entourées par les molécules protéiniques : ce qui explique qu'elles sont masquées (cf. hémolyse, électrophorèse, tension superficielle) et qu'elles ne modifient pas les propriétés électriques ou optiques des protéines.

A partir d'une certaine grosseur d'associations moléculaires, la cénapse est capable de précipiter.

Pour une dose plus forte de saponium, les molécules de saponium, s'insinuant entre les chaînes hydrophobes (1), provoquent des déformations dans les molécules protéiniques, faisant apparaître des faces hydrophobes de la protéine : ces faces se saturent de molécules de saponium, liées par des forces de Van der Waals : le saponium en excès devient un facteur solubilisant et stabilisant pour les molécules protéiniques, ainsi ouvertes et déformées (et sans doute dénaturées (38)) (2).

En fait, comme l'ont montré D. Dervichian et C. Magnant (70), ces cénapses saponio-protéiniques forment des coacervats : l'étude de la précipitation de ces cénapses est en fait celle de la démixtion du coacervat. Il s'agit d'une phase contenant protéine, saponium, eau, sels minéraux, et l'addition progressive de saponium gonfle ces cénapses ou ces coacervats comme les hématies (voir p. 740).

Toutes nos conclusions précédentes s'appliquent au domaine de *p*H

---

(1) Ceci s'accorde avec la théorie de Lundgren (236) qui a repris une hypothèse déjà proposée depuis longtemps par M. Machebœuf (263).

(2) Ceci s'accorde avec les résultats de K. J. Palmer (308).

supérieur au *p*H isoélectrique. Dans l'autre zone de *p*H les associations moléculaires saponium-protéine ne précipitent pas. Les études faites sur les détergents anioniques dans la zone de *p*H supérieure au *p*H*i* ont montré que des associations moléculaires correspondaient aux complexes précipitables dans l'autre zone de *p*H (Putnam et Neurath (339), Pankhurst (312)). Mais lorsqu'on cherche à préciser les proportions stœchiométriques entre protéine et détergent, on constate des divergences importantes selon le test physique utilisé (diffusion (303), biréfringence d'écoulement (237), association en couche monomoléculaire (36, 37), électrophorèse (340), sédimentation (288, 301, etc.)) ou selon le détergent (340 et 238 et 15). Dans cette zone de *p*H les protéines possèdent encore une faible ionisation inverse, ce qui laisse la possibilité de liaisons ioniques entre protéine et détergent (336, 340, 371). Mais il nous paraît plus probable que les forces de Van der Waals sont alors les plus importantes : en effet la mobilité électrophorétique des complexes ainsi obtenus diffère de celle de la protéine seule ; la liaison entre détergent et protéine est donc plus forte qu'une liaison saline comme celle que nous avons observée dans l'autre domaine de *p*H.

2. *Autres réactions de précipitation.* — *Les* ACIDES NUCLÉIQUES *précipitent avec les saponiums.* Les nucléotides eux-mêmes donnent des complexes plus ou moins solubles. Les associations entre acides nucléiques et protéines basiques (protamines, histones) (22, 235, 291, 290) rappellent par leur comportement les associations protéine-détergent (voir p. 743).

Les *gommes* précipitent comme les protéines.

Les résultats de notre étude sur les liaisons entre protéines et amines quaternaires à chaîne grasse trouvent une application dans l'étude plus générale des interactions entre les protéines et les bases organiques (189). Nous croyons en particulier que les *cénapses léci-thine-protéine* répondent à ce type (1). La solubilité des mélanges de protéines de *p*H *i* différents suit également les mêmes lois.

Les réactions entre *antigène et anticorps* rappellent aussi le même mécanisme : zone de précipitation (284, 315, 348). influence des sels minéraux (148, 276, 277, 393) et des lipides (142, 158).

Dans les cas où les deux constituants sont amphotères, c'est entre les 2 *p*H isoélectriques qu'on observe l'existence de cénapses précipitables. L'influence des sels minéraux, du *p*H où de l'excès de l'un des constituants est toujours analogue à celle que nous avons étudiée sur le système plus simple : saponium-protéine.

3. *Applications pratiques.* — Les applications pratiques de l'étude des saponiums sur les protéines sont multiples.

(1) Références (102, 115, 136, 155, 233, 281). Les cénapses céphaline-protéine basique correspondent au type inverse (41, 43).

Les saponiums peuvent servir à *doser les protéines* : à condition de se placer dans des conditions très précises de concentration, de *p*H, de salinité, on peut doser les protéines par précipitation suivie soit d'une pesée, soit d'un titrage néphélométrique. La méthode a été utilisée par Chinard (46) pour le dosage des protéines dans l'urine.

Les saponiums, comme les savons anioniques, peuvent servir à *mesurer le* pH *isoélectrique* d'une protéine (avec les réserves que nous avons faites, p. 683, voir une application p. 735). Méthode utilisée par Jaffe (177).

Les actions dénaturantes et précipitantes des saponiums sont mises à profit dans la *détoxification* (296, 297).

L'action solubilisante des détergents sur certaines protéines a déjà été appliquée à l'*extraction de protéines peu solubles des organes :* protéines de la peau (407) et des phanères (186). Nous avons cherché à rendre ainsi solubles les protéines du *cerveau* : alors que 30 o/o seulement des protéines du *cerveau* peuvent passer en solution aqueuse, l'addition de détergents (anioniques ou cationiques) permet d'obtenir en solution (ou en pseudo-solution) la presque totalité des protéines ; l'action solubilisante des saponiums sur les lipides permet de travailler sur des préparations non délipidées. Nous croyons donc que, dans ce domaine, les saponiums peuvent rendre de grands services pour l'étude des protéines ou des cénapses des organes. Nous avons également appliqué les propriétés des saponiums à la solubilisation de protéides de Ténia (voir p. 734).

La précipitation des protéines par les saponiums peut servir à *séparer* des protéines et à *isoler* certaines fractions protéiniques ou non (111).

Nous avons encore utilisé avec succès les saponiums pour la *préparation de l'hémoglobine cristallisée* (324).

Les saponiums nous ont enfin servi à l'isolement et à la purification de certains systèmes enzymatiques (voir p. 745 à 751).

II. — ACTION DES SAVONS A CATION ACTIF SUR LES LIPIDES

Les lipides forment parmi les éléments de la matière vivante une classe spéciale par leur solubilité dans les solvants organiques (éther, chloroforme) et leur insolubilité dans l'eau. A côté des lipides proprement dits (glycérides, stérides, phosphatides) on peut ranger les cérébrosides, les stérols et l'ensemble de l'insaponifiable (caroténoïdes, pigments divers) qui s'en rapprochent par leurs solubilités.

On a beaucoup travaillé et écrit sur les actions émulsionnantes, solubilisantes et détergentes des savons pour les molécules hydrophobes (J. W. McBain (240)). Nous verrons que les savons cationiques

sont de mauvais détergents : les lipides anioniques adsorbés ne sont pas déplacés de leur support, mais au contraire fixés par précipitation.

Le milieu vivant étant dispersé en phase aqueuse, les lipides jouent leur rôle physiologique en milieu aqueux. Un grand intérêt biologique s'attache donc à l'étude des corps qui les solubilisent ou les émulsionnent. On sait depuis très longtemps que les savons anioniques possèdent de telles propriétés. L'action des savons cationiques méritait d'être étudiée.

1° Glycérides et stérides. — Les glycérides sont émulsionnés en milieu acide par le zéphirol, par la sapamine ou le quartamon. Les stérides donnent également une émulsion avec la solution de zéphirol ou de sapamine MS.

Ces émulsions ne sont pas extrêmement stables. En particulier si on les agite avec l'éther, elles cèdent relativement facilement la graisse neutre à ce solvant. Nous avons cependant noté par des dosages de cholestérol (Méthode de Machebœuf et Delsal (256)) que l'extraction par l'éther d'une émulsion d'oléate de cholestéryle était d'autant plus lente et d'autant moins complète qu'on opère en présence de plus grandes quantités de zéphirol.

Cet effet de solubilisation des stérides par le zéphirol est très peu important par rapport à celui que nous avons observé pour le cholestérol et surtout pour les phosphatides.

2° Cholestérol. — Le cholestérol donne avec les savons inversé des complexes très intéressants.

Si on met en contact des cristaux de cholestérol et une solution de zéphirol, on constate que le cholestérol gonfle et donne des émulsions très stables. Cette réaction a lieu en milieu neutre comme en milieu acide.

Au microscope, cette action du zéphirol est tout à fait spectaculaire. Il se forme autour du cristal de cholestérol de magnifiques figures de myéline (322).

Cette réaction des stérols était déjà connue pour les savons anioniques (317, 415, 424, 425). Nos expériences (322) nous ont prouvé que ces « complexes » se forment mieux encore avec les savons cationiques : il ne s'agit donc pas de liaisons par le groupe acide du savon et la fonction alcool du stérol, mais de liaisons par les chaînes hydrophobes des savons et du cholestérol. Le zéphirol, la sapamine MS et le quartamon agissent de façon semblable sur le cholestérol. Le désogène, en revanche, s'est montré inactif quel que soit le *p*H. La propriété n'est donc pas absolument générale. M. Dervichian en a fait une étude assez détaillée et complète (69) liant cette propriété à une relation de ces complexes se formant molécule à molécule. Nous avons montré que le cholestérol s'unit stœchiométriquement au savon

inversé. Pour cela, nous avons utilisé la propriété hémolysante de ce dernier. L'inhibition de l'hémolyse par le cholestérol s'explique par la formation de complexes qui cachent les molécules de savon.

Le complexe zéphirol-cholestérol ainsi formé donne une émulsion stable dans l'eau ; l'addition de sels acides ou bases ne provoque pas sa floculation ; l'addition d'alcool en petite quantité précipite le cholestérol. Le complexe est soluble dans un mélange d'alcool et d'éther ou d'alcool et de chloroforme. Il est également soluble dans le solvant de Caminade (acétone 73, eau 18, alcool 9).

Nous avons cherché si, grâce à cette émulsification le cholestérol ne devenait pas capable de traverser les membranes de collodion. Malgré une dialyse prolongée, nous n'avons pas pu mettre en évidence un tel passage.

Les complexes zéphirol-cholestérol si stables en phase aqueuse s'opposent au passage du cholestérol dans l'éther : si on agite ces émulsions avec l'éther, il passe relativement peu de cholestérol dans l'éther ; voici une expérience à ce sujet :

Nous avons préparé des complexes contenant une quantité plus ou moins importante de zéphirol et chaque échantillon fut *agité avec un volume égal d'éther* qui fut ensuite séparé par décantation.

Cholestérol	Zéphirol	Cholestérol retrouvé dans l'éther
600 µg	200 µg	210 µg soit 35 o/o
600	400	180 » 30
600	1 400	120 » 20

Le zéphirol lui-même étant plus soluble dans l'eau que dans l'éther, le complexe zéphirol-cholestérol semble suivre le sort du zéphirol, et le coefficient de partage du complexe se rapproche de celui du zéphirol. Le zéphirol empêche donc le cholestérol de passer dans l'éther : nous verrons au chapitre suivant l'application de ce fait au cours de la délipidation du sérum (p. 724).

Le complexe zéphirol-cholestérol n'a pas perdu le pouvoir de précipiter les protéines : au contraire la présence de cholestérol rend la combinaison protéine-zéphirol moins soluble (p. 723).

3° Lécithine. — La lécithine dont nous nous sommes servi est soit une ovolécithine brute commerciale, soit une ovolécithine purifiée préparée par la méthode de Levene (229). Ce phosphatide est assez hydrophile. La lécithine donne en effet plus facilement que le cholestérol des émulsions avec l'eau. La méthode que nous avons utilisée précédemment pour émulsionner le cholestérol, convient ici parfaite-

ment pour obtenir une émulsion de lécithine (à 1 o/o par exemple) dans la solution de saponium ou dans l'eau pure.

Lorsqu'on ajoute du zéphirol à une émulsion de lécithine dans l'eau pure, la solution devient parfaitement limpide.

Par exemple 1 cm³ d'émulsion de lécithine à 1 o/o est totalement éclairci à partir de 0,5 cm³ de zéphirol à 1 o/o.

Alors que l'action des saponiums sur les stérols relève de l'action suspensive et protectrice des détergents, l'action sur les phosphatides nous donne un exemple d'*action solubilisante* analogue à celle que l'on connaît déjà pour les savons ordinaires (oléate, ricinoléate, etc.) et les sels biliaires (234, 408, 409, 410).

Si nous comparons les divers savons cationiques dans leur action solubilisante sur la lécithine, nous constatons qu'ils se comportent différemment selon la chaîne grasse. On peut estimer la quantité minimum nécessaire pour éclaircir 1 cm³ d'une émulsion de lécithine à 1 o/o.

	Poids en mg.	Rapport en poids $\frac{\text{sapamine}}{\text{lécithine}}$	Coefficient proportionnel en prenant 100 pour le zéphirol	Poids moléculaire	Rapport moléculaire $\frac{\text{saponium}}{\text{lécithine}}$
Zéphirol . .	5	0,5	100	340	1,25
Sapamine MS.	8	0,8	160	507	1,30
Désogène . .	3,5	0,35	70	460	0,65
Cetavlon . .	6	0,6	120	359	1,50
Sapamine CH.	18	1,2	240	417	2,30

La sapamine CH est moins active pour dissoudre la lécithine. Rappelons qu'il s'agit d'une amine tertiaire. Le désogène est relativement deux fois plus actif que les autres saponiums (zéphirol, sapamine MS et cétavlon) : sa structure chimique avec une chaîne ramifiée est sans doute à l'origine de cette dissemblance.

La lécithine est donc bien solubilisée dans l'eau par les savons cationiques. Que devient dans ces conditions sa solubilité dans l'éther ? Nous avons agité avec de l'éther de telles solutions de lécithine à divers *p*H (de *p*H 4 à *p*H 9) quel que soit le *p*H, le résultat fut toujours le même : absence totale de phosphore dans l'éther. Retenus en phase aqueuse par le zéphirol, les phosphatides sont donc devenus inextractibles par l'éther. En agitant une solution éthérée de lécithine avec une solution aqueuse de zéphirol, on observe même le passage de la lécithine dans la phase aqueuse.

Mélangeons enfin une solution éthérée de lécithine avec une solution éthérée de zéphirol en quantité suffisante : le mélange est par-

faitement limpide. Ajoutons une phase aqueuse neutre, nous voyons une couche huileuse se séparer à l'interface entre l'eau et l'éther. Cette phase contient de la lécithine et du zéphirol. Il suffit alors d'acidifier légèrement pour voir la couche lipidique se dissoudre entièrement dans l'eau.

La solution aqueuse de lécithine-zéphirol est relargable par le sulfate d'ammonium à demi-saturation : la couche liquide jaune apparaît en surface. Il s'agit d'un coacervat composé de lécithine et de zéphirol.

La solubilité de la lécithine dans une solution de zéphirol, ainsi démontrée, nous parut comparable à la solubilisation des protéines dans un excès de zéphirol. Nous avons alors cherché à étendre la comparaison pour les doses plus faibles de zéphirol, et nos essais ont confirmé notre hypothèse.

Soient 10 tubes contenant chacun 10 cm³ de l'émulsion de lécithine à 1 o/o. Avec des quantités croissantes de zéphirol : nous observons une précipitation de la lécithine jusqu'à 0,4 cm³ de zéphirol à 1 o/o.

Lécithine .	0,1 g.	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Zéphirol. .	0,5 mg.	1	2	3	4	5	6	10	20	40
mol. zéph. / mol. lécith.	1/80	1/40	1/20	1/14	1/10	1/8	1/7	1/4	1/2	1
Aspect . .	↓	↓	↓	↓	↓	émuls.	émuls.	émuls	émuls. claire	sol.

La lécithine étant amphotère comme les protéines, on pouvait prévoir qu'elle ait des propriétés différentes selon le *p*H. En effet, en milieu nettement acide, donc au-dessous de son point iso-électrique, la lécithine ne précipite pas par le zéphirol.

Dans la zone de concentration en zéphirol insuffisante pour solubiliser la lécithine dans l'eau, l'éther est capable de s'emparer d'une partie de la lécithine.

La lécithine est-elle introduite en sandwich entre les couches parallèles de zéphirol, ainsi qu'il est classique de l'imaginer ? Si nous diluons une solution de savon, on sait que les micelles se dispersent et que le savon se trouve en solution moléculaire à partir d'une concentration de 1/1 000 environ. Si maintenant nous diluons un mélange de lécithine et de zéphirol à 1/10 000 environ, la solution reste limpide. Ceci nous montre que la lécithine et le saponium sont

intimement liés et que le complexe zéphirol-lécithine ne se disperse pas à l'état strictement moléculaire mais à l'état de micelle mixte, sans doute très petite dans laquelle zéphirol et lécithine possèdent tous deux des radicaux hydrophobes liés et des radicaux hydrophiles en contact avec le milieu aqueux et participent chacun à la solubilité de l'ensemble.

Si, inversement, on cherche à solubiliser la lécithine par une solution de savon cationique plus diluée que 1/1 000 on n'obtient qu'une solution colloïdale opalescente, nettement trouble, qui diffère absolument de la solution limpide obtenue par dilution de la solution à 1/100. Ceci vient donc confirmer le rôle des micelles de savon dans la solubilisation. Et il semble que la formation de l'édifice zéphirol-lécithine ne soit plus dissociable par dilution comme les micelles de savon pur.

Dans le cas du cholestérol, ou d'autres molécules purement hydrophobes (caroténoïdes par exemple) (1), la liaison par les radicaux hydrophobes du savon et du stérol est aussi forte qu'avec la lécithine, mais c'est la seule fonction amine du zéphirol qui permet la solubilisation de l'ensemble. On comprend donc pourquoi cette solubilisation est moins bonne et n'aboutit qu'à une émulsion relativement grossière du cholestérol.

Nous avons observé que la bilirubine est aussi solubilisée par les saponiums et devient alors colorable directement par la réaction d'Hymans van den Bergh.

4° Cérébrosides. — Les cérébrosides se rapprochent des phosphatides par leur faible affinité pour l'eau, mais s'en distinguent par leur insolubilité dans l'éther.

Nous avons utilisé deux préparations de cérébroside que nous avions faites l'une à partir de cerveau de chien, l'autre à partir d'une rate humaine pathologique (maladie de Gaucher) (321). Le premier est un cérébroside à galactose, le second un cérébroside à glucose. Ils se comportent de la même façon.

Ces corps sont difficiles à émulsionner dans l'eau. En effet, on ne peut pas partir d'une solution éthérée comme pour les stérols ou la lécithine. Cependant lorsqu'on essaye de les émulsionner en présence de savon cationique, on a la surprise de les voir se dissoudre en chauffant la solution près de 100° C. En laissant refroidir la solution obtenue, elle se trouble à froid en donnant une émulsion.

Cette émulsion s'éclaircit quand on acidifie par l'acide chlorhydrique $n/10$ au-dessous d'un pH voisin de 4. Elle se trouble de nouveau quand on ajoute alors de la soude $n/10$.

---

(1) Références 40, 211, 217, 245, 381, 382, 383, 420.

Le cérébroside est d'autant plus soluble que la quantité de zéphirol est plus grande.

Il semble donc que le cérébroside donne avec le zéphirol des complexes analogues à ceux que nous avons rencontrés pour la lécithine ; mais leur solubilité est plus faible. Le changement de solubilité observé ci-dessus, au voisinage de *p*H 4, peut s'interpréter comme pour les protéines par l'existence d'un *p*H isoélectrique du cérébroside qui serait ainsi voisin de 4 (compris entre 4 et 5).

Il nous paraît intéressant de signaler cette propriété des savons cationiques, étant données les difficultés auxquelles on se heurte dans l'étude des cérébrosides, à cause du très petit nombre de solvants utilisables. Nous verrons plus loin une application de cette propriété (voir p. 734).

Notons enfin que l'émulsion de cérébroside ne se solubilise en milieu acide que si l'on utilise l'*acide chlorhydrique* ou l'*acide phosphorique*. L'*acide sulfurique* et l'*acide acétique* ne permettent pas une telle solubilisation. Quant à l'*acide nitrique*, nous avons vu qu'il précipite le zéphirol et le désogène ; *a priori* il ne peut donc pas servir dans cette réaction de solubilisation par le zéphirol, ni par le désogène ; mais même pour les autres agents essayés (sapamine MS, sapamine CH, cétavlon), dont les nitrates sont solubles, non seulement l'acide nitrique n'a pas éclairci l'émulsion cérébroside-saponium, mais au contraire a contribué à l'opacifier, comme si ces nitrates étaient rendus moins solubles par l'adjonction de molécules de cérébrosides.

Les sulfates, acétates et nitrates de saponiums sont donc dans un état différent des chlorures ou des phosphates (voir p. 680).

Conclusion. — En résumé, les saponiums émulsionnent les lipides en milieu acide ; ils donnent avec le cholestérol des complexes stœchiométriques aux propriétés physiques et biologiques intéressantes ; ils solubilisent dans l'eau les phosphatides, les cérébrosides et certains pigments hydrophobes.

III. — ACTION SUR LES CÉNAPSES LIPIDO-PROTÉIDIQUES

La solubilité au sein de la matière vivante de molécules insolubles a, depuis toujours, intrigué les chercheurs et les hypothèses ne manquent pas pour expliquer l'état des lipides dans les cellules et les humeurs biologiques. Depuis les travaux fondamentaux de M. Macheboeuf et de son école (250, 254, 255, 261 à 267, 394 à 402) il est devenu classique de dire que protéines et lipides sont liées sous forme de cénapses par des forces s'exerçant entre chaînes hydrophobes des

protéines et des lipides. Rappelons qu'une des principales caractéristiques de ces cénapses est de ne pas céder les lipides à l'éther seul (250) et de les masquer aux colorants des graisses.

Mais l'addition de certains réactifs plus ou moins spécifiques est capable de libérer les lipides et de permettre leur passage dans l'éther. L'alcool éthylique agit dans ce sens et des doses assez faibles d'alcool permettent une bonne délipidation des cénapses (M. Machebœuf et G. Sandor (261, 262)).

Les savons anioniques (264, 395), les sels biliaires (400), les saponosides (398, 401) sont comme l'alcool capables de détacher les lipides des protéines. C'est à M. Machebœuf et F. Tayeau qu'on doit l'étude, si belle et si complète, de la délipidation spécifique par ces agents détersifs.

La spécificité des saponosides et des sels biliaires, vis-à-vis du cholestérol semble en relation avec la parenté de structure de ces dérivés. D'où la théorie de M. Machebœuf et F. Tayeau de la substitution isostérique, ou plutôt icélomorphique, par des molécules de forme presque identique. Les expériences de F. Tayeau sont donc en bon accord avec l'hypothèse de liaisons type Van der Waals entre lipides et protéines.

Nous avons repris cette étude à l'aide de l'excellent réactif que constituent les *savons cationiques*, parfaitement solubles à tous les *p*H et quelle que soit la concentration. Le sérum total est un matériel d'étude très pratique pour ces cénapses lipidoprotéidiques étant donné que ceux-ci sont déjà dissous dans l'eau. Il serait évidemment d'un grand intérêt d'étendre ces résultats aux cénapses endocellulaires.

1. — Extraction des lipides par l'éther en présence de savons cationiques

L'expérience qui consiste à agiter avec l'éther un mélange de sérum de cheval et d'un volume égal d'une solution aqueuse de zéphirol à 1 o/oo, nous donne le résultat brutal attendu : le sérum se trouble, puis se décolore partiellement au profit de l'éther qui s'empare d'une certaine quantité de lipides (40 o/o environ). Le témoin dans lequel la solution de zéphirol est remplacée par de l'eau ne laisse absolument rien extraire par l'éther.

Deux facteurs semblent très importants : la concentration relative de savon et le *p*H :

1° Extraction des lipides en fonction de la concentration en zéphirol (extraction en milieu neutre *p*H 7,3).

Il existe un optimum de concentration de savon ou de saponosides pour le passage des lipides dans l'éther (264, 398). Il en est également ainsi dans le cas de nos amines quaternaires :

Faisons une gamme de concentration en zéphirol :

Sérum de cheval	Zéphirol	Eau	Ether	Cholestérol extrait	Phosphore extrait
1 cm³	0	1 cm³	10 cm³	0	0
»	0,1 cm³ à 1 o/oo	0,9	»	0	0
»	0,2 » »	0,8	»	0	0
»	0,4 » »	0,6	»	200 µg.	0
»	0,5 » »	0,5	»	400	0
»	0,7 » »	0,3	»	700	0
»	0,9 » »	0,1	»	650	0
»	0,10 » à 1 o/o	0,9	»	600	0
»	0,12 » »	0,88	»	200	0
»	0,14 » »	0,86	»	150	0
»	0,20 » »	0,8	»	100	0
»	1 » »	0	»	100	0

Ce tableau résume les résultats des dosages de phosphore lipidique et de cholestérol extractibles par l'éther après 4 heures de contact.

1° Il montre l'absence de phosphore dans l'éther quelle que soit la quantité de zéphirol ajoutée. Notre technique analytique nous aurait permis de déceler 1 µg. de phosphore et notre échantillon de sérum mis en œuvre contenait 40 µg. de phosphore lipidique.

2° Il met en évidence l'optimum pour la dose de zéphirol : ici environ 2.10^{-3} mol. mg./cm³ de sérum.

3° L'extractibilité du cholestérol en fonction de la concentration en saponium commence assez brusquement après une zone où le zéphirol semble inactif.

4° La quantité de cholestérol extraite à l'optimum représente presque la totalité du cholestérol du sérum qui contenait 750 µg. de cholestérol par centimètre cube. Nous avons vérifié que le sérum restant contenait le reste du cholestérol et nous avons trouvé des valeurs généralement inférieures à 50 µg. L'extraction du cholestérol dépasse donc 90 o/o et atteint même 97 o/o.

5° L'excès de zéphirol diminue rapidement et considérablement l'extractibilité du cholestérol.

C'est seulement pour des doses énormes de zéphirol (permettant la solubilisation complète des protéines sériques) que l'on voit à nouveau s'élever la proportion de cholestérol extractible : en effet pour 1 cm³ de zéphirol à 10 o/o l'extrait éthéré contenait dans le cas du sérum précédent 300 µg. de cholestérol.

Nous pouvons représenter graphiquement cette extractibilité du cholestérol en fonction de la quantité de zéphirol (1) (fig. 21).

(1) Nous n'avons pas représenté la partie de la courbe correspondant aux fortes doses de zéphirol.

Nous trouvons donc que le zéphirol permet l'extraction par l'éther de la quasi-totalité du cholestérol. Mais la zone optimale de concentration en zéphirol est assez étroite : au-dessous de cette zone, le zéphirol ne décolle pas de cholestérol ; au-dessus, il semble inhiber son passage dans l'éther.

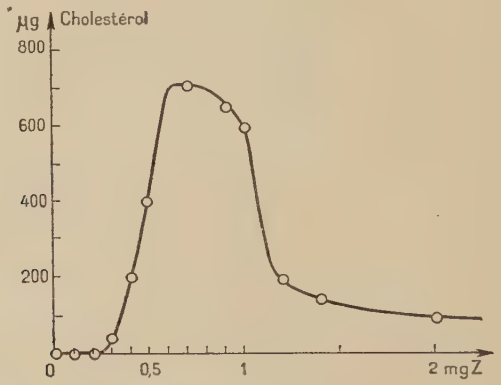


Fig. 21. — Extraction du cholestérol par l'éther en fonction de la dose de zéphirol.

2° Influence du *p*H sur l'extraction des lipides en présence de zéphirol. — Nous avons mis en évidence une influence importante du *p*H sur l'extractibilité des lipides sériques par l'éther en présence

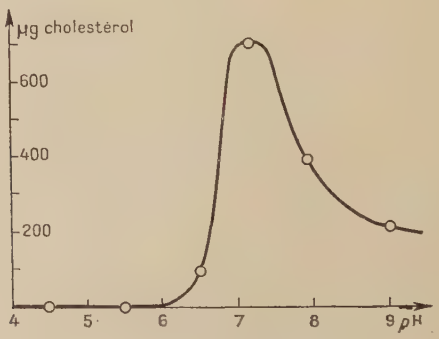


Fig. 22. — Extraction du cholestérol par l'éther en fonction du *p*H (dose de zéphirol constante 0,7 mg.).

de savon cationique. Si nous extrayons par l'éther une solution contenant 1 cm³ de sérum et 1 cm³ de solution de zéphirol à 0,7 o/oo (soit l'optimum d'extractibilité à *p*H 7,3) amenée à des *p*H divers, nous

constatons que de chaque côté de ce *p*H l'extractibilité du cholestérol diminue énormément, comme si le saponium n'était actif pour délipider le sérum qu'au *p*H même du sérum.

Cette conclusion est absolument fausse. En effet, reprenons une gamme de concentration en zéphirol, en opérant non plus à *p*H 7,3 mais à *p*H 4.

Nous trouvons ici les mêmes caractéristiques que dans le cas précédent (*p*H 7,3) : pour les phospholipides, inextractibilité complète ; pour le cholestérol, zone d'inactivité apparente, optimum d'action, inhibition par un excès de zéphirol. Nous pouvons tracer sur un graphique cette extraction du cholestérol en fonction de la quantité de zéphirol à *p*H 4.

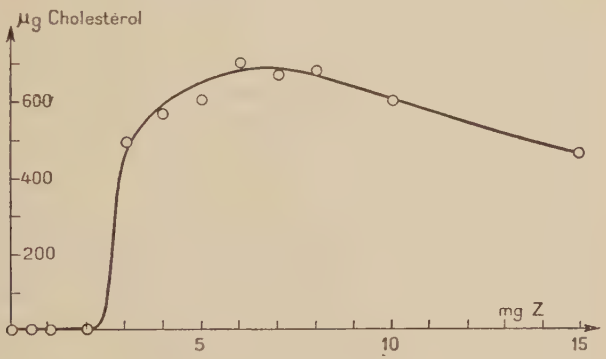


Fig. 23. — Extraction du cholestérol par l'éther à *p*H 4.

La zone d'extraction est plus large que dans le cas précédent à *p*H 7,3, mais ceci peut être dû à la durée différente du contact avec l'éther (48 heures au lieu de 4 heures) (voir p. 718). Notons aussi que le rendement de l'extractibilité est un peu moins bon (1).

La différence essentielle réside dans le décalage net de la courbe vers les grandes quantités de zéphirol : il faut plus de 5 fois de zéphirol à *p*H 4. Nous pouvons conclure qu'en milieu acide, la délipidation des cénapses nécessite une bien plus grande quantité de savon cationique.

Au-dessous du *p*H isoélectrique des protéines sériques, l'extractibilité des lipides ne subit pas de modification importante : la courbe

---

(1) Le sérum contenait cette fois 850 µg de cholestérol par centimètre cube. Qualitativement on voit se former à l'interface sérum-éther une couche jaune brunâtre qui disparaît plus ou moins après 24 à 48 heures laissant un léger résidu brun. Le contact ayant été maintenu 48 heures à *p*H 4, le sérum a présenté une gélification.

d'extraction du cholestérol, par exemple, est à peu près la même à *p*H 2 qu'à *p*H 4.

L'influence du *p*H sur la stabilité des cénapses lipido-protéidiques a déjà été soulignée, en particulier par les travaux de B. Delage (62) sur la délipidation par l'éther en présence d'alcool et de F. Tayeau (401) sur la délipidation en présence de savons anioniques et de saponosides. Il nous paraît intéressant de souligner l'analogie existant entre les résultats de Delage avec les alcools et les nôtres avec les saponiums. Plus le *p*H baisse, plus il faut d'alcool pour délipider le sérum. Cette analogie d'action entre alcools et détergents cationiques a déjà été notée à propos de la précipitation des protéines (p. 675). Ceci s'accorde avec l'hypothèse d'une action dissociante de ces corps possédant une chaîne hydrophobe et une fonction hydrophile non spécifique, action dissociante qui serait attribuable à une liaison par chaînes polyméthyléniques plutôt qu'à une liaison par groupes polaires.

3° Influence du temps de contact. — Le temps de contact entre la phase aqueuse et l'éther a une nette influence sur l'extractibilité du cholestérol (il ne fait pas disparaître l'inextractibilité des phospholipides). Cette influence ne se fait sentir que dans la zone d'inhibition par un excès de zéphirol.

La zone d'extractibilité s'élargit avec le temps. C'est dans cette zone qu'on observe le trouble de la solution et la précipitation d'une première fraction protéidique en l'absence d'éther (voir pp. 687 et 720). Ce précipité riche en lipides explique le retard apporté à l'extraction du cholestérol par l'éther.

4° Influence de l'addition d'alcool sur la délipidation en présence de zéphirol. — En l'absence de saponium, le passage des lipides dans l'éther est considérablement favorisé par la présence d'une petite quantité d'alcool ou d'acétone (insuffisante pour dénaturer les protéines) (62, 261, 262).

L'expérience montre que l'alcool augmente très légèrement le passage des lipides dans l'éther : en particulier il permet le passage d'un peu de phospholipides.

5. Influence de la nature du savon cationique. — Tous les savons cationiques que nous avons essayés ont eu la même action : ils ont permis d'extraire par l'éther environ 40 o/o des lipides comprenant la quasi-totalité du cholestérol et absolument pas de phosphore lipidique.

Ce comportement semble donc une propriété générale des savons cationiques, en opposition avec les savons d'acide gras. Même la sapamine MS qui dérive directement d'un acide gras (oléique) se comporte comme le zéphirol.

Nous avons vérifié que ce mode d'action était bien caractéristique du saponium et non pas simplement du cation ammonium : une amine quaternaire sans longue *chaîne* (le chlorure de benzyléthyldiméthylammonium qui ne diffère du zéphirol que par l'absence de la chaîne grasse) s'est montrée totalement inactive.

Le rôle de la chaîne hydrophobe est donc fondamental dans l'action délipidante des savons, et ce ne sont que les modalités de la délipidation qui dépendent de la fonction hydrophile.

La comparaison entre les divers saponiums ne montre que des différences quantitatives. Nous avons comparé le déplacement du cholestérol par le zéphirol, la sapamine MS et le désogène.

1 cm³ de sérum, additionné de 1 cm³ d'eau contenant des quantités croissantes de saponium, est agité avec 10 cm³ d'éther rectifié. Après 48 heures de contact, l'éther est décanté et évaporé ; le résidu est repris par le chloroforme et le dosage du cholestérol est effectué sur 1/4 de la solution.

Les résultats sont les suivants (cholestérol exprimé en µg. extrait de 1 cm³ de sérum contenant 950 à 1 000 µg. de cholestérol) :

Saponium en mg.	Zéphirol	Désogène	Sapamine MS
0,05	0	0	0
0,10	0	0	0
0,20	0	150	0
0,30	100	850	0
0,40	200	900	0
0,60	850	900	150
0,80	850	900	300
1	850	850	800
1,30	850	800	900
1,50	850	500	950
1,70	850	400	950
2	850	360	950
2,70	900	250	950
3	800	175	950
3,50	800	175	900
4	800	160	850
4,50	800	70	275
5	500	100	200
6	425	170	150
7	360	360	150

La zone qui différencie les trois savons cationiques est celle qui correspond au minimum de saponium permettant le passage du cholestérol dans l'éther : les doses nécessaires des trois dérivés étudiés sont différentes. Elles sont respectivement voisines de 0,32 mg. pour le désogène, 0,59 mg. pour le zéphirol, et 1,00 pour la sapamine MS. On peut déterminer plus exactement les rapports d'activités des

trois savons en superposant sur un même graphique les trois courbes grâce à un choix approprié des abscisses respectives.

Les trois savons cationiques se classent donc vis-à-vis de la délipidation dans le rapport suivant, qui diffère sensiblement du rapport des poids moléculaires : les nombres sont rapportés au zéphirol auquel nous avons arbitrairement donné la valeur 100 :

	Délipidation	Poids moléculaire moyen
Zéphirol	100	1.0
Désogène.	54	135
Sapamine MS	170	150

2. — Sort des lipides dans la précipitation des protéides du sérum par les savons cationiques

Lorsqu'en l'absence d'éther on ajoute au sérum une petite quantité de zéphirol (correspondant environ à l'optimum de décollement du cholestérol en présence d'éther : 0,7 mg. par centimètre cube de sérum), une mince pellicule contenant des lipides vient surnager au bout d'un temps plus ou moins long. Si on augmente la quantité de zéphirol (1 mg. par cm^3 de sérum), cette pellicule est émulsionnée dans le sérum qui devient opalescent, se trouble franchement, puis donne un précipité floconneux. Ce précipité, peu abondant (voir p. 687) contient 2,8 mg. de protéines et une forte proportion de lipide (3,5 mg. soit près des 3/4 des lipides du sérum), cholestérol 0,7 mg., phosphore lipidique 20 µg. (soit 60 o/o). Les protéines du sérum ne commencent à précipiter en quantité importante que pour une quantité de zéphirol nettement plus grande (7 mg. par cm^3 de sérum) comme nous l'avons déjà montré au chapitre I, p. 687).

Nous voyons qu'une fraction importante des lipides du sérum (près des 3/4) se trouve précipitée. Nous observons donc une sorte de délipidation par précipitation, meilleure que par l'éther puisque 60 o/o des phospholipides y participent.

1° Précipitation des protéides du sérum a pH constant en fonction de la quantité de zéphirol. — En opérant toujours à pH 7,3, nous avons ajouté des quantités croissantes de zéphirol à 2 cm^3 de sérum de cheval. Le volume était toujours amené à 3 cm^3 par de l'eau distillée. Le précipité était séparé par centrifugation et nous avons déterminé sur le précipité et sur le surnageant la quantité de pro-

téines, de lipi les totaux (extrait alcoolo-éthéré comprenant le zéphirol), de cholestérol et de phosphore lipidique.

Les chiffres du tableau sont indiqués pour 1 cm³ de sérum.

Zéphirol par cm³ de sérum	Précipité				Surnageant			
	Protéines	Lipides + zéphirol	Cholestérol	Phosphore	Protéines	Lipides + zéphirol	Cholestérol	Phosphore
0 mg.	0 mg.	0 mg	0 µg.	0 µg.	94 mg.	4,5 mg.	950 µg.	33 µg.
0,4	0,5	—	0	0	94	5	950	33
0,6	1	1	100	2	92	4	850	30
0,8	1,25	2	360	10	93	3	550	20
1,0	2,8	4	700	20	92	1,5	200	11
1,25	2,7	4	740	18	92	2	200	13
1,50	2,8	4	740	18	—	—	—	—
2	2,8	4	750	18	—	—	—	—
2,50	3	4,3	740	16	94	2,3	150	13
5	6	4	740	16	—	—	—	—
12	47	13	700	15	45	—	—	—
50	10,5	5	670	12	80	—	—	—

(Ces données sont partiellement reportées sur la *figure 9*, p. 688).

1° La précipitation des protéines permet de caractériser trois fractions : la première peu abondante précipite de 0,4 mg. à 7 mg. de zéphirol par centimètre cube de sérum ; la seconde, qui représente la moitié des protéines du sérum précipite entre 7 mg. et 60 mg. ; la troisième ne précipite pas à *p*H 7,3.

2° La précipitation des lipides est à peu près constante durant la précipitation des protéines, à partir de 1 mg. de zéphirol par centimètre cube de sérum. La même quantité de lipides accompagne le précipité protéinique quel qu'il soit. Seul l'excès de zéphirol, dans la zone où il redissout le précipité protidique, diminue la quantité de lipides précipitables.

3° Les lipides précipitables accompagnent donc la première fraction protéinique, qui ne représente pourtant qu'une partie infime des protéines du sérum (3 à 6 o/o).

4° La quantité de lipides précipitables ne représente pas la totalité des lipides du sérum puisqu'il reste toujours une petite quantité de cholestérol et de phospholipides dans le liquide surnageant. Cependant elle atteint 75 o/o des lipides totaux, 80 o/o du cholestérol, 60 o/o du phosphore lipidique.

2° Précipitation des protéides du sérum en fonction du *p*H. — Voici une série d'expériences faites à divers *p*H avec une quantité constante de zéphirol. Cette quantité a été choisie assez importante

pour permettre une précipitation à peu près totale des protéines du sérum.

Nous avons opéré comme plus haut en ajoutant à 2 cm³ d'un sérum (¹), 12 cm³ de zéphirol à 5 o/oo contenant des quantités variables d'acide chlorhydrique $n/10$ ou de soude $n/10$.

Dès la précipitation d'une faible quantité de protéines sériques, nous assistons à une précipitation importante de lipides. Puis quand le pH augmente, la quantité de protéines précipitées augmente (ainsi que celle de zéphirol) mais sans modification de la quantité de cholestérol et de phospholipides contenue dans ce précipité.

Représentons graphiquement ces résultats en mettant en abscisses

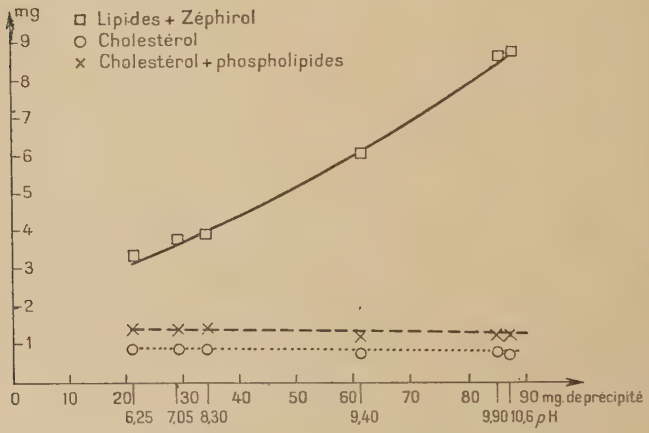


Fig. 24. — Précipitation des lipides en fonction du pH (et du poids des protéines précipitées).

le poids du précipité (par cm³ de sérum) et en ordonnées des lipides totaux (lipides + zéphirol entraîné dans le précipité), le cholestérol et la somme cholestérol + phospholipides.

Ce graphique suggère que la quantité de lipides précipitées est à peu près constante et que seule varie la teneur du précipité en zéphirol (le rapport zéphirol/protéines étant voisin de 8 o/o).

Même lorsque le sérum est presque totalement privé de ses protéines, la quantité de lipides précipitables est la même et il reste en solution dans le liquide surnageant une fraction de lipides non précipitables.

(¹) Il s'agit d'un autre sérum de cheval.

Il semble donc qu'on puisse conclure que la précipitation de protéines du sérum par le zéphirol entraîne toujours la même fraction des lipides du sérum. Les lipides seraient ainsi divisés en deux fractions distinctes, les lipides précipitables qui accompagnent une petite fraction protéinique et les lipides non précipitables, qui restent en solution, sans support protéinique après la précipitation totale des protéines sériques.

3° Entraînement de lipides dans la précipitation de protéines. — Afin d'étudier le comportement éventuel de lipides libres en présence de protéines et de saponiums, nous avons préparé artificiellement des mélanges de protéines, de lipides et de zéphirol :

a) *Phosphatides.* — A 1 cm³ d'une solution de sérum albumine (cristallisée) à 60 mg./cm³ amenée à *p*H 9,5 par de la soude *n*/10, nous ajoutons une solution aqueuse de lécithine et zéphirol (0,66 mg. de lécithine par cm³ de solution de zéphirol à 1 o/o). Le précipité obtenu après addition de 1,5 cm³ est centrifugé. Le dosage de phosphore lipidique donne le résultat suivant :

P de la lécithine mise en œuvre : 40 µg.

P de la lécithine retrouvée dans le précipité : 32 µg.

Ceci nous prouve que *la précipitation de l'albumine entraîne les phosphatides présents dans le milieu.*

b) *Cholestérol.* — Le cholestérol qui donne avec les saponiums des associations capables de neutraliser les propriétés de ces derniers, aurait pu se comporter comme un inhibiteur de la précipitation des protéines. Nous avons donc refait l'expérience précédente avec une solution de zéphirol contenant en émulsion du cholestérol (10 mg. de cholestérol par cm³ de zéphirol à 1 o/o). Non seulement le cholestérol n'empêche pas la précipitation de l'albumine, mais encore *la quasi-totalité du cholestérol se retrouve dans le précipité.* Nous avons de plus mis en évidence l'action favorisante du cholestérol sur la floculation des protéines.

Lorsqu'on observe la précipitation par le zéphirol de la sérum-albumine, à un *p*H voisin de 8, on trouve une zone de précipitation en fonction de la concentration relative en zéphirol. Si au lieu de zéphirol on se sert d'une émulsion de cholestérol dans le zéphirol, la zone de précipitation n'est pas modifiée. Mais si nous opérons en milieu très dilué : soit 2,5 mg. d'albumine + 0,5 mg. de zéphirol dans 4 cm³ d'eau, la précipitation est remplacée par un trouble de la solution en l'absence de cholestérol ; tandis qu'avec l'émulsion de cholestérol, la précipitation a lieu sous forme d'une floculation presque instantanée. Le cholestérol accélère la floculation. Entrant

dans la formation du complexe albumine-zéphirol, il en diminue la solubilité par son hydrophobie (1).

3. — Discussion. Interprétation

Il nous faut maintenant chercher à interpréter les résultats observés, les coordonner par des expériences complémentaires et en dégager ce qu'ils apportent à notre connaissance de la délipidation par les détergents et de la structure des cénapses.

1° Délipidation en présence d'éther. — La forme de la courbe de délipidation en fonction de la quantité de savon cationique pose un certain nombre de problèmes :

a) La partie descendante de la courbe qui exprime qu'un excès de savon inhibe le passage du cholestérol dans l'éther, peut être expliquée grâce aux observations faites p. 709 sur le mélange de zéphirol et de cholestérol.

De plus l'existence d'un précipité protidique explique le ralentissement de l'extraction par l'éther dans cette zone.

Enfin dans la zone de grand excès en zéphirol, où le précipité ne se forme plus, le passage du cholestérol dans l'éther remonte à peu près au taux prévu pour le mélange zéphirol-cholestérol en l'absence de sérum (voir p. 709 et 715).

b) Dans la zone optimale de concentration en savon cationique, le cholestérol est totalement extractible par l'éther.

Parmi les réactifs possédant cette propriété (alcools, savons anioniques, saponosides cyclopentanophénanthréniques, sels biliaires, savons cationiques), les uns (alcools, savons anioniques) détachent cholestérol et phospholipides, mais seulement partiellement; les autres paraissent détacher le cholestérol et non les phospholipides. Nous avons noté l'analogie de comportement des savons cationiques et des saponosides cyclopentanophénanthréniques. Une autre analogie, qui nous paraît intéressante, peut être faite *entre l'action des savons cationiques et celle du froid :* en effet, il est possible de rendre extractible par l'éther une fraction lipidique importante par congélations à très basse température (— 70° C) et décongélations du

(1) C'est sans doute à ce type de réaction qu'on peut rattacher la floculation du complexe céphaline-cholestérol par certaines protéines sériques. Ce test, utilisé depuis quelques années en clinique (187, 294) semble pouvoir refléter une modification quantitative du rapport globulines-γ/albumines liée à une atteinte hépatique. Il caractérise en effet l'augmentation des globulines-γ ainsi que la diminution du pouvoir inhibiteur des autres protéines sur la floculation des globulines-γ.

sérum : c'est le principe de la méthode de McFarlane (248) ; d'après cet auteur, l'éther serait capable d'extraire, outre le cholestérol, une certaine quantité de phospholipides. Mais ces résultats ne sont pas confirmés par J. L. Delsal (65), qui, en opérant avec de l'éther totalement privé d'alcools, a montré que la technique de McFarlane laisse bien passer dans l'éther le cholestérol, mais pas du tout de phosphore lipidique ; avec une minime quantité d'alcool dans l'éther, il devient possible d'extraire une petite fraction phosphatidique. Ces résultats sont en tous points comparables à l'action du zéphirol. Nous verrons plus loin (chap. IV, p. 746) un autre exemple d'action parallèle entre le froid et les savons cationiques.

Ceci pourrait nous amener à conclure que c'est par un changement d'état physique des lipides qu'agissent les savons cationiques : par exemple une orientation des molécules lipidiques (ainsi que des chaînes protidiques) induite par le saponium (voir p. 712). Cette orientation serait sous la dépendance de forces de Van der Waals, forces considérables comme celles qui s'exercent à l'interface de deux phases. Ces forces seraient capables de décomposer l'édifice lipido-protidique, rendant ainsi possible l'extraction des lipides par l'éther.

c) L'explication de l'existence d'un seuil peut résulter de nos hypothèses précédentes : il s'agit d'expliquer pourquoi les très petites quantités de savons sont encore incapables de détruire les cénapses. L'allure de la courbe fait songer à un brusque retournement de phases, retournement irréversible. La couche hydrophile s'ouvrirait sous l'influence d'une quantité suffisante de savons pour induire une orientation nouvelle des chaînes hydrophobes protidiques et lipidiques (voir p. 705). Peut-être pourrait-on rapprocher ce seuil d'une concentration critique des saponiums en présence des protéines (voir p. 679).

2° Répartition des lipides dans la précipitation des protéines. — L'étude de la précipitation des protéides du sérum nous a montré l'existence d'une petite fraction lipido-sapono-protidique entraînant près de 75 o/o des lipides. Puis lorsque toutes les protéines ont été éliminées par une dose suffisante de saponium, le liquide surnageant renferme encore 25 o/o des lipides à l'état dissous.

Nous voyons que les lipides se sont divisés en deux catégories : la première précipitable, liée à une petite fraction protéinique ; la seconde, non précipitable, par conséquent qui n'est plus liée à des protéines.

A) Quelle relation y a-t-il entre les lipides précipitables et les lipides extractibles par l'éther ?

B) La liaison entre les lipides et les protéines qui précipitent préexiste-t-elle dans le sérum ? Ou bien assistons-nous à la précipitation simultanée de fractions protéiniques et lipidiques indépendantes ?

C) Y a-t-il une différence entre les lipides précipités et les lipides non précipités ? D'où proviennent ces deux fractions ?

Nous allons examiner chacune de ces questions.

A. — *Lipides extractibles et lipides précipitables.* — La comparaison qualitative et quantitative entre les lipides extractibles et les lipides précipitables, montre des différences importantes :

Exprimés en pourcentage par rapport aux lipides du sérum, les résultats sont résumés ci-dessous :

	Lipides totaux	Cholestérol	Phosphore lipidique
Extractibles	40	95 à 100	0
Précipitables	75	80	60

Les lipides ainsi extraits du sérum étant différents, qu'obtiendrait-on en effectuant successivement les deux opérations ? On peut en effet essayer d'extraire d'abord par l'éther les lipides extractibles en présence d'une faible quantité de zéphirol, puis de précipiter par une quantité un peu plus forte de zéphirol les lipides précipitables. La succession des deux opérations, dans cet ordre, ne nous a pas permis d'ajouter leurs effets.

En l'absence des lipides extractibles par l'éther, la première fraction protéinique n'est plus précipitable par le zéphirol. *Ceci nous montre le rôle des lipides dans la précipitation des protéines du sérum par les savons cationiques.*

On peut, inversement, commencer par précipiter le maximum de lipides, puis extraire le sérum restant par l'éther. Dans ces conditions, l'éther n'extrait que des traces de lipides (0,25 mg. par cm^3 de sérum : cholestérol 38 μg. phosphore 0). Comme dans le cas précédent, la première opération a pour effet de diminuer le rendement de la seconde.

B. — *Liaison lipides-protéines et décollement des lipides.* — Savoir si l'association des protéines et des lipides précipités dans la première fraction préexiste à l'addition du saponium est un problème difficile à résoudre. Il est d'ailleurs lié à la question du décollement des lipides par les savons cationiques.

L'hypothèse de la précipitation conjuguée de protéines et des lipides préalablement « décollés » pourrait être défendue, puisque nous avons montré qu'un tel entraînement est possible (p. 723).

Mais voici une série d'expériences qui viennent infirmer cette hypothèse :

Etude de la solubilité de la fraction précipitée. — Le précipité saponiolipidoprotéinique (obtenu par 1 mg. de zéphirol par cm³ de sérum) est aisément soluble dans l'eau soit acide (*p*H 4, au-dessous du *p*H *i*), soit alcaline (*p*H 10 : cf. la précipitation des protéines du sérum, p. 686). Il peut également être remis en solution dans le sérum surnageant, soit par acidification, soit par alcalinisation (aux *p*H 4 ou 10) : la précipitation de cette fraction est donc *absolument réversible*. Elle peut même se dissoudre à un *p*H neutre dans du sérum neuf en quantité suffisante (un volume égal au volume initial du sérum : le zéphirol se trouve en concentration moitié par rapport à la fraction lipidique).

Si notre hypothèse de précipitation semi-indépendante de protéines et de lipides était exacte, nous devrions observer la même réversibilité sur les fractions protéiniques et lipidiques séparées du précipité :

Nous avons délipidé le précipité par des lavages répétés à basse température (— 15° C) avec de l'alcool (3 p.)-éther (7 p.) puis de l'éther. La fraction protéinique se redissout mal dans l'eau : elle a été dénaturée. Quant à la fraction lipidique obtenue après distillation de l'alcool-éther, elle ne se dissout pas dans l'eau : l'émulsion n'est soluble ni dans les solutions acides (ClH à $pH < 4$), ni alcalines ($pH > 10$). Ceci nous prouve que dans le précipité total, les lipides se trouvaient liés à des molécules non lipidiques permettant leur solubilisation dans l'eau. De plus, la fraction lipidique isolée ne se dissout pas non plus dans du sérum ni neutre, ni acide, ni alcalin ! Ce n'est donc pas à la faveur de protéines quelconques (et par une liaison réversible) que les lipides du précipité total se dissolvaient dans l'eau : ceci nous montre que la séparation des lipides est devenue irréversible ; *les lipides du précipité étaient donc encore liés à un support non lipidique.*

La même méthode nous a permis d'étendre ce résultat à la fraction lipidique non précipitée.

Deux hypothèses peuvent être envisagées :

1° La liaison entre lipides et protéines précipités préexiste et n'a pas été rompue par le zéphirol.

2° Les lipides n'étaient pas liés aux protéines, mais à un autre support, et précipitent avec la première fraction protéinique.

1. Première hypothèse. — La première hypothèse qui pourrait sembler la plus plausible puisqu'elle ne fait intervenir aucun remaniement des cénapses aboutit à la conclusion étonnante que les 3/4 des lipides du sérum seraient liés à une très petite fraction protéinique, le dernier quart (lipides non précipitables) n'étant pas lié à des protéines. Aucune autre méthode de fractionnement des protéines sériques n'a jamais mis en évidence une cénapse représentant

une telle proportion des lipides sériques (251, 255), sauf peut-être les β-lipoprotéines de Cohn (48).

Il faudrait donc admettre ou bien que *cette cénapse est hétérogène* vis-à-vis des techniques de fractionnement utilisées antérieurement (aussi bien au sulfate d'ammonium qu'à l'électrophorèse), puisqu'elle se répartit entre les diverses globulines et albumines, ou bien que *cette cénapse représente un groupe prosthétique commun aux lipoprotéides du sérum*, qui ne serait détaché ni par le sulfate d'ammonium, ni par l'électrophorèse, mais par les savons.

2° Deuxième hypothèse. — On admet le plus généralement que les lipides sont liés aux protéines, d'une part pour expliquer qu'ils ne sont pas directement extractibles par l'éther, d'autre part pour tenir compte du fait qu'ils précipitent avec les protéines par le sulfate d'ammonium ou les autres réactifs défécants. Cependant il faut signaler que cette précipitation n'est pas totale. D'après les récentes recherches de M. Machebœuf, J. Blass et P. Springell (26), il semble qu'une fraction assez importante de lipides échappe à la précipitation par le sulfate d'ammonium à saturation même en milieu acide.

D'autres auteurs ont cru pouvoir isoler d'importantes fractions lipidiques en solution aqueuse après précipitation totale des protéines par d'autres réactifs : S. V. Nedzvetsky en particulier précipite la totalité des protéines du sérum de chien par le sulfate d'argent à l'ébullition et trouve dans le surnageant jusqu'à 75 o/o du cholestérol (295)! Nous avons essayé en vain de reproduire les résultats de Nedzvetsky, tant avec un sérum de cheval qu'avec un sérum de chien : peut-être le sérum utilisé par l'auteur russe était-il spécialement riche en substances capables de solubiliser les stérols (sels biliaires par exemple) ?

Quoi qu'il en soit, il paraît certain qu'une fraction au moins des lipides du sérum est indépendante des protéines. D'ailleurs on pourrait aussi tirer argument du fait de l'inconstance de la teneur en lipides des diverses fractions protéidiques obtenues par des méthodes différentes (108, 116, 251, 255, 282, 406, 430, 435) : si on étudie les lipides liés aux diverses globulines (ou aux albumines), selon qu'elles ont été séparées par précipitation fractionnée au sulfate d'ammonium ou à l'alcool ou par électrophorèse, on constate des divergences qui pourraient s'expliquer si les lipides n'étaient pas liés aux protéines.

Il est donc possible que la totalité des lipides sériques soit liée à des molécules non protéiniques : par exemple des polypeptides de poids moléculaire peu élevé, ou toute autre molécule non encore identifiée.

Que cette cénapse inconnue soit libre ou liée à des protéines, elle n'est pas scindée par les savons cationiques en l'absence d'éther : en effet le raisonnement que nous avons fait page 727 est toujours

valable. Cette cénapse serait hétérogène vis-à-vis des méthodes de fractionnement du sérum (sulfate d'ammonium, électrophorèse, etc.) : en particulier dans le cas des savons cationiques, elle précipiterait en partie avec le saponium et les protéines, l'autre partie représentant la fraction non précipitable (voir p. 730).

En résumé, si l'état actuel de nos connaissances ne nous permet pas de choisir entre la première ou la deuxième hypothèse nous pouvons cependant tirer les conclusions suivantes, concernant d'une part l'action des saponiums sur ces cénapses, et d'autre part la structure des cénapses du sérum.

1° Les savons cationiques permettent de *séparer les lipides de la masse protéinique du sérum :* mais ils ne les séparent pas d'une petite fraction protéinique à laquelle ils sont attachés ; cette fraction protéinique ne représente que 3 o/o des protéines sériques.

2° Nous avons montré que *le zéphirol, en l'absence d'éther, ne décolle certainement pas les lipides de leur support. Inversement en présence d'éther, nous avons vu que le décollement des lipides insolubles dans l'eau était à peu près total, et que le décollement des phospholipides était possible, mais ne pouvait pas être mis en évidence.*

3° *Ou bien les lipides sont liés à une très petite fraction du sérum* (protéiniques ou non), *ou bien ils sont attachés aux protéines sous forme d'un groupe prosthétique détachable en bloc par les savons cationiques.*

C. — *Lipides précipitables et lipides non précipitables.* — Les lipides précipitables semblent représenter une fraction bien déterminée des lipides sériques, étant donnée la constance de leur composition par rapport à la précipitation des protéines, en fonction de la quantité de savon cationique ou du *p*H :

Quantitativement ils forment, comme nous l'avons vu, 75 o/o des lipides totaux, dont 80 o/o du cholestérol et 60 o/o des phospholipides.

Cette quantité, précipitée avec 3 o/o des protéines du sérum, n'augmente pas quand on augmente la quantité de protéines précipitées. Même lorsque la précipitation des protéines est au maximum (voire totale), à *p*H 10,6, la proportion de cholestérol et de phospholipides précipités est toujours la même.

Ceci nous indique que les lipides non précipitables ne sont pas liés à des protéines de haut poids moléculaire (précipitables) ; mais qu'ils sont soit libres, soit maintenus en solution par le zéphirol, soit liés à des molécules plus petites que les protéines. Ces lipides ont-ils été décollés des protéines par le zéphirol ? ou bien étaient-ils initialement libres ? Cette question nous ramène au problème de l'état des lipides dans le sérum sanguin. Il paraît certain qu'au moins une petite fraction des lipides sériques n'est pas liée à des protéines, mais peut-être

à des polypeptides plus petits ou à d'autres molécules de nature encore indéterminée. Il est donc possible que la fraction lipidique non précipitable par les savons cationiques représente précisément une fraction normalement indépendante des protéines.

Cependant cette fraction lipidique après extraction à l'alcool éther n'est plus soluble dans l'eau : en effet nous avons extrait ces lipides par l'alcool éther et par l'éther comme nous l'avions fait pour la fraction précipitable. L'extrait lipidique total (contenant cependant du zéphirol) n'est plus soluble dans l'eau : ce qui nous prouve qu'il était maintenu en solution par des molécules différents du zéphirol. Il n'est pas non plus soluble dans le sérum : une liaison a donc été irréversiblement rompue par l'alcool éther. Tout ceci nous amène à conclure que *cette fraction lipidique n'est ni libre, ni maintenue en solution par le zéphirol, mais liée à des molécules plus petites que des protéines* (au moins pour une part).

Le zéphirol n'a donc pas décollé ces lipides de leur support. Mais il a peut-être décollé ce support de la masse protéinique du sérum, comme il paraît l'avoir fait également pour la fraction précipitable.

Cette fraction non précipitable est-elle assimilable à la fraction lipidique qui ne précipite pas par le sulfate d'ammonium ? *A priori* c'est peu probable, car ces deux fractions sont différentes, puisque les lipides non précipitables par $SO_4(NH_4)_2$ ne contiennent pas de phospholipides. De plus, l'expérience suivante nous montre qu'il n'en est rien :

Nous avons précipité les lipides de la première fraction en ajoutant au sérum 1,2 mg. de zéphirol par centimètre cube. Puis nous avons précipité les protéines du sérum restant par le sulfate d'ammonium à 0,33 de saturation, puis à 0,50, puis à saturation. Inscrivons pour chaque fraction le taux du cholestérol et le taux du phosphore lipidique :

	Cholestérol	Phosphore lipidique
Précipité par 1,2 mg. de zéphirol	750 µg.	22 µg.
Précipité par 0,33 satur. $SO_4(NH_4)_2$	75	0
Précipité entre 0,33 et 0,50	100	6
Précipité entre 0,50 et 1	10	6
Résidu non précipité	0	0
Sérum total (1 cm^3)	930	35

Indépendamment des remarques qu'on peut faire sur la répartition des lipides résiduels (le cholestérol accompagne les globulines, les phospholipides se partagent entre globulines et albumines) nous

conclurons que ces lipides, non précipitables par le zéphirol, précipitent par le sulfate d'ammonium.

Y a-t-il entre les lipides précipitables et les lipides non précipitables une différence qualitative? Il ne peut pas y avoir une différence absolue de nature entre les deux fractions lipidiques, puisque le cholestérol, dont la plus grande partie est précipitable, rentre pour une petite part dans la seconde catégorie! Cependant il n'est pas exclu que parmi les phosphatides on trouve des différences entre les deux fractions. Bien qu'on sache effectivement peu de choses sur les phospholipides du sérum, on a souvent remarqué que certaines fractions phosphatidiques (peut-être des acides phosphatidiques et des céphalines à sérine) sont plus fortement liées aux protéines que les autres. Il est possible que ces phosphatides, fortement attachés à leur support, soient en plus grande proportion dans la fraction précipitable.

3° Discussion et conclusion. — La similitude de comportement, vis-à-vis de l'extraction par l'éther, des savons cationiques et des saponosides cyclo-pentanophénanthréniques, nous permet de discuter l'hypothèse de la délipidation icélomorphique (voir p. 714). En effet, si on suppose que les saponosides (et les sels biliaires) détachent électivement le cholestérol grâce à leur structure spatiale stérolique, il nous faudrait admettre que nos savons cationiques présentent également cette structure. Nous ne sommes pas opposé à cette manière de voir qui s'accorde avec le comportement des savons avec le cholestérol (voir p. 708). Il est donc tout à fait possible que les chaînes des saponiums se présentent stériquement sous l'aspect polycyclique des stérols. Cependant, il deviendrait aussi logique de prêter la même formule moléculaire aux savons anioniques. Or c'est pour distinguer leur action de celle des saponosides que M. Machebœuf et F. Tayeau ont bâti leur théorie d'icélomorphisme. L'hypothèse perdrait ainsi beaucoup de son intérêt et surtout de son fondement, puisque les savons anioniques se montrent capables de détacher les phosphatides.

Il nous paraît plus plausible d'admettre que les savons tant anioniques que cationiques possèdent effectivement une structure spatiale polycyclique superposable à celle des stérols, et que c'est toujours par adsorption icélomorphique que ces composés viennent s'accoler aux cénapses lipidoprotéiniques. Nous pensons que c'est par une action secondaire sur les lipides que se différencient les divers détergents.

Nous proposons donc le schéma suivant pour expliquer l'action des détergents sur les cénapses lipidoprotéiniques :

En l'absence d'éther, les cénapses ne sont pas dissociables par les détergents : on assiste seulement à la fixation de molécules de détergents sur la micelle lipidoprotéinique, grâce à leur analogie de

chaînes hydrophobes. Ces molécules de détergents par les forces qui s'exercent entre les chaînes hydrophobes, orientent les chaînes lipidiques et protéiniques, opérant ainsi des torsions de la micelle (ou molécule) protéidique (analogie avec la congélation-décongélation).

En présence d'éther, ce solvant s'insinue entre les chaînes hydrophobes des savons et amène un retournement de la micelle autour de gouttelettes d'éther en émulsion dans l'eau : la micelle lipidoprotéinique s'étale à l'interface eau-éther présentant ses pôles hydrophiles vers l'eau et ses chaînes hydrophobes vers l'éther. Les lipides les moins hydrophiles (stérols, graisses neutres...) sont ainsi directement au contact de l'éther. Si le détergent ne s'oppose pas à leur passage dans l'éther, on assiste au décollement de ces lipides. Lorsque le détergent se trouve en excès, il forme avec les stérols une association plus difficilement extractible par l'éther : c'est alors le coefficient de partage du détergent entre l'eau et l'éther qui règle le passage de l'association dans l'éther. Les lipides les plus hydrophiles (phospholipides en particulier) sont plus difficiles à décoller : les forces qui unissent les différentes catégories de lipides aux protéines sont sans doute différentes ; et si certaines substances (alcools, savons anioniques) donnant des complexes peu stables avec les phospholipides, permettent leur décollement par l'éther, les autres (savons cationiques) s'opposeraient au contraire plus énergiquement à leur passage dans l'éther. D'ailleurs, certains phospholipides ont naturellement très peu d'affinité pour l'éther : les sphingomyélines en particulier, qui représenteraient près de 20 o/o des phospholipides du sérum (99).

IV. — Applications de l'action des saponiums sur les cénapses a des problèmes biochimiques

1° Délipidation du sérum sanguin. — Le problème pratique de la délipidation des cénapses se pose perpétuellement au biochimiste. Aucune des méthodes actuellement connues (2, 42, 64, 137, 248, 265, 320, 359) ne donne entièrement satisfaction : en effet elles introduisent toujours des réactifs, dont on n'est pas sûr qu'ils ne modifient pas les protéines. Aussi a-t-on besoin de contrôler les résultats obtenus à l'aide d'un plus grand nombre de méthodes différentes. De plus chaque méthode a un rendement quantitatif et qualitatif différent : il est donc intéressant de trouver des méthodes nouvelles susceptibles d'apporter des résultats nouveaux.

Sur le modèle des méthodes déjà proposées par M. Machebœuf et ses élèves, à l'aide soit de détergents neutres (alcools, acétone, saponosides cyclopentanophénanthréniques), soit de savons anioniques, nous avons essayé de délipider le sérum sanguin par l'éther en présence de savons cationiques. D'après les résultats obtenus, déjà

exposés pages 714 à 720, nous pouvons préciser la dose optimale de savon cationique et les meilleures conditions de délipidation.

La sapamine MS semble donner d'excellents résultats :

Le sérum est additionné d'une quantité de sapamine comprise entre 1,5 mg. et 3 mg. par centimètre cube de sérum (soit par exemple 2 mg. dans un volume d'eau le plus réduit possible). Le contact avec un volume d'éther suffisant (1 à 5 volumes) est maintenu 24 heures ou mieux 48 heures, au cours desquelles on agite de temps en temps le mélange. Après 48 heures on décante la phase éthérée. Un lavage de la phase aqueuse par un second volume d'éther permet d'éliminer encore des traces de lipides.

Le rendement de cette délipidation est le suivant :

Lipides totaux . . .	40 o/o
Cholestérol	95 à 100 o/o
Phospholipides. . .	0 o/o

Si on utilise un autre savon cationique, il faut chercher la dose optimale :

Zéphirol. .	0,6 à 2,7 mg. par centimètre cube de sérum
Désogène .	0,4 à 0,8 mg. par centimètre cube de sérum

On peut augmenter très légèrement le rendement (de 5 à 10 o/o) en lipides totaux et en phospholipides en incorporant à l'éther 2 à 5 o/o d'alcool éthylique.

Cette méthode aboutit à une délipidation partielle du sérum, mais elle est assez sélective et permet de séparer le cholestérol des phospholipides.

Nous proposons une autre méthode de délipidation fondée sur un principe tout différent : celui de la précipitation des lipides. En effet nous avons vu que les savons cationiques permettent de précipiter 73 o/o des lipides sériques, sans éliminer une trop grande fraction protéinique (3 o/o des protéines sériques). La méthode peut être complétée par une extraction éthérée (selon le principe précédent). Nous avons montré qu'il n'est pas indifférent de commencer par la précipitation ou par l'extraction éthérée : la seule méthode intéressante est la suivante :

On traite le sérum par une quantité de zéphirol correspondant environ à 1,2 mg. de zéphirol par centimètre cube de sérum. Le précipité centrifugé contient 70 à 75 o/o des lipides du sérum (dont 60 o/o du phosphore lipidique). Le sérum surnageant peut alors céder à l'éther (selon la technique décrite plus haut) encore une petite fraction lipidique : le rendement ici encore est amélioré par l'addition d'un certain pourcentage d'alcool dans l'éther.

Ces méthodes de délipidation ne permettent pas une délipidation totale. Cependant il n'est pas impossible que l'on obtienne par une

telle méthode des protéines totalement délipidées, puisque nous avons montré que les lipides qui restent en solution dans le sérum ne sont plus liés à des protéines. Par une méthode de fractionnement des protéines, peut-être aura-t-on le moyen d'isoler des fractions protéiniques bien délipidées.

Nous avons essayé en particulier de précipiter par le sulfate d'ammonium les protéines du sérum ainsi partiellement délipidé (voir p. 730); mais dans ces conditions, les fractions globuliniques et albuminiques obtenues entraînent encore la fraction lipidique restante.

On pourra sans doute appliquer ces méthodes de délipidation *à d'autres cénapses* que le sérum sanguin (cénapses endocellulaires, cénapses du lait, etc...). Dans chaque cas, il conviendra de chercher les conditions optimales : dose de saponium, *p*H, concentration saline.

2° Préparation de fractions riches en lipides. — L'isolement de fraction lipidoprotéiniques naturelles riches en lipides se heurte souvent à des difficultés soit pour dissoudre ces cénapses soit pour les séparer des autres protéines. Il n'existe aucune méthode générale pour isoler les cénapses lipidoprotéiniques.

Les détergents semblent des réactifs spécialement adaptés à cet usage. La principale objection qu'on peut faire à leur emploi provient du fait qu'ils sont susceptibles de dénaturer les protéines.

Nos recherches sur la précipitation des protéines et des lipides du sérum par les saponiums nous ont montré qu'il est possible de séparer des cénapses très riches en lipides du reste des protéines du sérum. Malheureusement c'est sous la forme de complexes triples : protéine-lipides-saponium qu'on isole ces cénapses. L'élimination du saponium est un problème difficile à résoudre : si nous l'extrayons par l'éther en milieu alcalin, une partie importante des lipides peut être entraînée également; par les réactifs précipitants, on peut entraîner également des protéines et des lipides !

Nous avons cependant obtenu un résultat intéressant dans l'étude d'une cénapse particulière :

Il s'agit d'une fraction protéidique extraite d'un cestode *(Tenia saginata)*. Cette fraction, isolée par M. Machebœuf et N. Kent, était insoluble dans l'eau et dans les solutions salines quel que soit le *p*H. Seul l'acide chlorhydrique dilué était capable d'en fournir une suspension colloïdale. L'analyse a montré que c'était une cénapse protéine-cérébrosides.

L'addition de zéphirol à la suspension acide permet la solubilisation de cette cénapse :

5 mg. de cette fraction sont mis en suspension dans 5 cm³ d'eau + 0,6 cm³ d'acide chlorhydrique $n/10$. On ajoute 1 mg. de zéphirol

(0,1 cm³ de solution à 1 o/o). La dissolution s'effectue lentement : elle est accélérée par le chauffage de la solution.

La nature de l'acide est importante : de même que dans le cas des cérébrosides isolés (voir p. 713), les acides chlorhydrique et phosphorique permettent une bonne dissolution, tandis que les acides sulfurique, nitrique ou acétique ne le permettent pas.

Nous avons pu grâce à cette solubilisation estimer le pH *isoélectrique de la cénapse :* la solution acide obtenue plus haut peut être neutralisée par des quantités croissantes de soude *n*/10 ; à partir de *p*H 4,2-4,4 la cénapse précipite avec le zéphirol. On peut également déterminer ce point d'une autre façon : la suspension colloïdale obtenue en l'absence de zéphirol, centrifugée, fournit une solution très diluée, trouble. Portée à des *p*H croissants par addition de soude *n*/10, la solution flocule au voisinage de *p*H 4,2 (de *p*H 4,1 à *p*H 4,5) et ne flocule pas en milieu plus alcalin. L'addition de très petites quantités de zéphirol (une goutte de solution à 1 o/o) montre une précipitation dans les tubes de $pH > 4,2$.

Nous pouvons donc conclure que le *p*H isoélectrique de la cénapse cérébrosidoprotéinique isolée du cestode est voisin de 4,2 ; ce résultat doit être accepté avec les réserves que nous avons faites au chapitre I, page 683.

En conclusion, les savons cationiques peuvent être des réactifs très utiles dans l'étude des cénapses lipidoprotidiques, endocellulaires, permettant leur solubilisation ou leur précipitation.

IV. — ACTION DES SAVONS A CATION ACTIF SUR LES CÉNAPSES « IN VIVO ». ACTION SUR LA CELLULE

Les propriétés antibiotiques des savons cationiques nous fournissent l'exemple d'une action complexe sur la cellule entière. Elles nous posent un problème délicat : par quel mécanisme le savon inhibe-t-il la vie de la cellule ?

Des hypothèses ont déjà été formulées à ce sujet, R. D. Hotchkiss (159) discerne plusieurs stades dans l'action des savons sur la cellule : en premier lieu, les ions gras se fixeraient sur la membrane cellulaire. Puis ils la détérioreraient irréversiblement. Alors se produirait la lyse de la cellule (lyse passive ou active — autolyse). Le contenu cellulaire serait détruit ; et le métabolisme cellulaire s'arrêterait définitivement.

Nous classerons nos recherches expérimentales sur ce sujet d'après l'ordre précédent : action des saponiums sur la membrane cellulaire,

puis sur la lyse du contenu cellulaire et enfin sur les systèmes enzymatiques du métabolisme cellulaire.

Partout nous retrouvons l'action des saponiums sur les cénapses protéido-lipidiques.

1° Action sur la membrane. Lyse

La cytolyse représente une manifestation visible d'une altération de la paroi (membrane) cellulaire. Mais toute altération de la « membrane » ne s'accompagne pas nécessairement de lyse. La lyse apparaît donc comme secondaire à une action sur la « membrane ».

Nous avons observé divers stades dans la lyse par les saponiums de cellules végétales (germination du cresson alénois), de corps bactériens et de globules rouges. Il est évident que des distinctions doivent être faites selon la nature et la constitution de la « membrane cellulaire », une cellule bactérienne à capsule glucidolipidique diffère de ce point de vue d'une cellule animale ; l'architecture cytoplasmique limitant les cellules animales, quoique peu connue (52, 53, 57, 68, 123, 144, 316, 329, 428), montre cependant des variations importantes selon qu'on s'adresse par exemple, à un leucocyte ou à une hématie. Les globules rouges sont un matériel commode : on les obtient facilement et l'hémolyse est directement mesurable par la diffusion de l'hémoglobine dans le milieu. Mais le cytoplasme du globule rouge est assez spécial : de nature lipoprotéidique, il constitue une armature (stroma) emprisonnant l'hémoglobine et d'autres substances solubles.

L'étude de l'hémolyse dérive donc directement de l'étude que nous avons faite précédemment : action sur les protéides, les lipides et les cénapses lipidoprotéiques. Le mécanisme de l'hémolyse a intéressé de nombreux chercheurs, et la discussion n'est pas close : il est possible que ce mécanisme soit différent selon les agents hémolytiques utilisés. Parmi ceux-ci les détergents possèdent une certaine homogénéité de propriétés ; l'hémolyse par les détergents anioniques (savons, sels biliaires, etc.), connue depuis longtemps, a fait l'objet d'un très grand nombre de travaux (1). Il était utile de les reprendre pour les savons cationiques.

Hémolyse par les saponiums. — Les globules utilisés provenaient soit de sang de cheval, soit de sang de mouton, simplement défibriné par agitation avec des billes de verre. Isolés par centrifugation, ils

(1) La lysocithine (63, 124) est un détergent amphotère, qu'on peut ici rapprocher des détergents cationiques.

étaient lavés par plusieurs suspensions dans l'eau salée à 9 o/oo et centrifugations (5 à 10 fois). Au moment de l'emploi, ils étaient mis en suspension dans deux cents volumes d'eau salée isotonique.

L'hémolyse fut toujours menée à la température du laboratoire (18° à 20°) et effectuée sur 0,5 cm^3 de suspension globulaire, à laquelle on ajoute 0,2 cm^3 de solution de détergent.

Les divers savons cationiques que nous avons étudiés se sont tous montrés des hémolytiques puissants (de l'ordre de 10^9 molécules pour un globule rouge, alors que saponosides et oléate de sodium ne sont actifs qu'à une dose voisine de 10^{10} molécules). Mais le pouvoir hémolytique n'est pas le même pour tous.

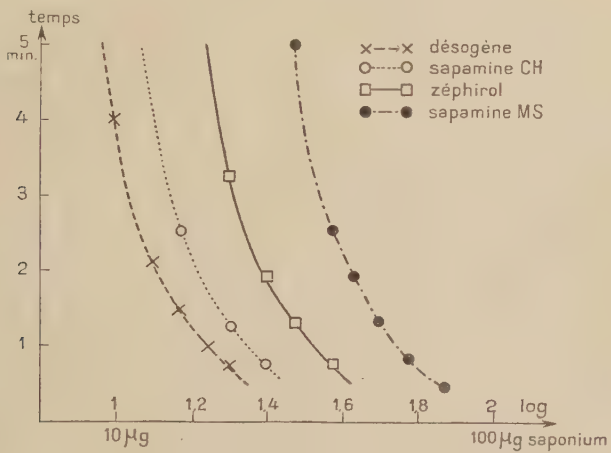


Fig. 25. — Hémolyse par divers saponiums.

Ordonnées : temps nécessaire pour obtenir la lyse de 0,5 ml. de suspension globulaire à 1/200.

Abscisses logarithmiques : dose de saponium.

Nous pouvons représenter les résultats graphiquement. On constate que les courbes obtenues sont superposables si on prend une échelle d'abscisses logarithmiques, [ou avec les unités suivantes : Zéphirol 100 ; sapamine MS 170 ; désogène 54 ; sapamine CH 67. La courbe du zéphirol suffit alors pour représenter les 4 courbes précédentes].

Ces rapports diffèrent des rapports des poids moléculaires. En prenant toujours pour unité arbitraire 100 pour le zéphirol, le tableau est le suivant :

Nombres correspondant à	Poids moléculaires	Poids équivalents pour l'hémolyse
Zéphirol	100	100
Sapamine MS.	150	170
Désogène	135	54
Sapamine CH.	123	67

Inhibiteurs de l'hémolyse. — Avant de discuter le mécanisme de l'hémolyse, nous avons étudié l'action inhibitrice de certaines substances dont on sait déjà qu'elles peuvent être antihémolytiques : protéines (31, 330), phosphatides (47, 230) et surtout cholestérol (47, 330, 349). Toutes ces substances sont capables de ralentir l'hémolyse par certains agents hémolytiques. Cette action antihémolytique nous intéresse ici par les renseignements qu'elle nous donne sur les interactions lipides (ou protéines) et savons cationiques.

Nos résultats ont été publiés (324). Résumons-les ici.

La lécithine retarde l'hémolyse, mais ne semble pas capable de l'inhiber totalement.

Seul parmi les substances essayées, le cholestérol s'est montré vraiment actif comme inhibiteur de l'hémolyse par les savons cationiques : il permet en effet d'empêcher complètement la lyse.

1) Tant que la quantité de cholestérol est inférieure à une certaine dose limite, il y a lyse, plus ou moins retardée. Dès que la dose limite est atteinte, il n'y a plus de lyse.

2) Cette dose limite correspond approximativement à une molécule de cholestérol pour une molécule de saponium (pour le zéphirol ou la sapamine MS) et à deux molécules de cholestérol pour une molécule de désogène.

3) On observe en outre un *phénomène de floculation* des hématies dans une certaine zone de concentration de l'émulsion saponium + cholestérol. Cette floculation représente même une *agglutination instantanée* pour une dose optimale du mélange.

Pour expliquer le mécanisme de l'agglutination, nous rapprocherons ces observations des expériences faites précédemment (p. 723) sur la précipitation des protéines diluées en présence de cholestérol : nous avions constaté qu'une floculation instantanée apparaissait dans la zone de concentration relative en saponium correspondant à la précipitation de l'albumine concentrée, alors qu'en l'absence de cholestérol, seul un trouble manifestait la réaction. L'explication que nous avions fournie, est encore valable dans le cas des hématies : c'est la floculation des stromas qui est accélérée par le cholestérol. D'ailleurs, en l'absence de cholestérol, on constate que les stromas lysés floculent lentement dans la même zone de concentration en

saponium. Nous sommes donc en droit d'interpréter cette agglutination comme une accélération par le cholestérol d'une précipitation des stromas par les saponiums.

Le cholestérol a une double action :

1° il empêche la lyse, sans doute par la formation du complexe saponium-cholestérol. Celui-ci ne serait plus capable de s'insinuer dans l'hématie et de dissocier la membrane ;

2° il s'associe à la combinaison saponium-stroma soluble et accélère sa floculation : il permet ainsi une agglutination des globules non lysés (1) (2).

La sérum-albumine (cristallisée) n'est antihémolytique qu'à dose élevée (au moins dix fois le poids de sapamine MS). De plus, cette action est seulement un retard à l'hémolyse, car même de très fortes doses d'albumine (40 mg. pour 0,2 mg. de sapamine) sont incapables d'empêcher *totalement* l'hémolyse de 0,5 cm^3 de suspension globulaire à 1/200).

Les globulines du sérum inhibent l'hémolyse mieux que la sérum-albumine cristallisée : leur pouvoir antihémolytique observé au bout d'une heure correspond à 5 mg. de globulines pour 0,1 cm^3 de sapamine à 2 o/oo ; au bout de 8 heures il faut 15 mg. de globulines.

Les cénapses lipoprotéidiques acidoprécipitables de Machebœuf, riches en lipides (albumine contenant 22 o/o de lipides) se sont montrées encore plus actives que les globulines pour retarder l'hémolyse (3,3 mg. au bout d'une 1/2 heure ; 4 à 5 mg. après 8 heures).

Ce retard à l'hémolyse semble ainsi lié à une plus ou moins grande richesse en lipides (lécithine et cholestérol) : le pouvoir antihémolytique des cénapses pourrait être presque entièrement expliqué par celui des lipides qu'elles renferment.

Sérum ou plasma donnent des résultats analogues. Ils provoquent un retard à l'hémolyse nettement plus marqué que celui dû à la sérum-albumine seule.

Le pouvoir antihémolytique du sérum peut donc pour une grande part être dû au cholestérol qu'il contient.

Mais ceci est insuffisant : *le pouvoir antihémolytique du sérum est supérieur à celui du cholestérol qu'il renferme.* Les protéines

---

(1) Lorsque les globules ne sont pas agglutinés, le cholestérol n'inhibe pas indéfiniment la lyse : après 24 ou 48 heures de contact, on constate une lyse plus ou moins importante. Au contraire, les globules agglutinés résistent beaucoup mieux à l'action lytique du saponium.

(2) Retenons de ces résultats la relation qui existe ici entre *un agent lytique et un agent agglutinant.* On sait en effet combien proches parentes sont les hémolysines et les hémagglutinines naturelles ou anticorps. Il nous paraît intéressant de constater qu'ici la simple addition de cholestérol semble transformer un pouvoir hémolytique en un pouvoir hémagglutinant. N'existe-t-il pas dans certains cas une telle relation entre lysines et agglutinines naturelles ?

jouent également un rôle important. En effet, si on calcule la part qui revient à chacun des constituants du sérum, les protéines, bien que moins puissantes, ont, du fait de leur importante concentration, près de la moitié du pouvoir antihémolytique du sérum.

Les travaux de E. Ponder (331) sur l'hémolyse par les savons anioniques aboutissent à une conclusion du même ordre.

Mécanisme de l'hemolyse par les saponiums. — Sans vouloir reprendre ici une discussion déjà ancienne sur le mécanisme de l'hémolyse, nous avons cependant cherché si l'hémolyse par les savons cationiques était du même type que l'hémolyse par les autres détergents. Les doses lytiques sont du même ordre de grandeur. Les inhibiteurs sont les mêmes à très peu près. Observée microscopiquement entre lame et lamelle, l'hémolyse ne se produit ni par émission de pseudopodes myéliniques comme avec les agents gonflants, lyotropiques : perchlorate ou thiocyanate de lithium (113), ni par éclatement des stromas comme par les solutions anisotoniques (358, 426, 427). Elle fournit au contraire des images de globules sphériques, s'hypertrophiant progressivement. Au fur et à mesure qu'on augmente la dose de saponium, à partir d'une dose plus de 10 fois inférieure à la dose lytique, la taille des globules augmente. Puis les globules gonflés deviennent coalescents et fusionnent comme un coacervat ; la lyse est enfin complète pour les fortes doses de saponium.

Ce fusionnement de globules fait aussitôt songer aux observations étonnantes de D. Dervichian et C. Magnant (71) sur les coacervats formés d'hémoglobine, de nucléinate de sodium et de savon cationique (mirystylcholine) : ces composés forment des globules se comportant physicochimiquement comme des hématies ; la seule différence consiste dans l'absence d'une membrane, ce qui permet aux globules de fusionner. Les saponiums ont donc eu pour effet de transformer les hématies en globules coacerves analogues aux globules synthétiques de D. Dervichian et C. Magnant. Les saponiums ont exercé leur action dissolvante sur la membrane et se sont combinés au contenu cellulaire lui-même.

C'est la chaîne grasse qui est la principale responsable de l'action hémolytique : si nous prenons en effet à doses équimoléculaires le zéphirol et le chlorure de benzyléthyldiméthylammonium (cf. p. 719), ce dernier ne provoque aucune hémolyse visible même après 24 heures à la température ordinaire. Même à une dose beaucoup supérieure (6 mg.), le dérivé ammonium sans chaîne grasse n'est pas hémolytique dans les conditions précédentes.

On sait que les ammoniums sont considérés comme hémolytiques (93, 129). Mais ce sont des hémolytiques beaucoup moins puissants. On a montré que ces composés étaient hémolytiques dans la

mesure où ils pouvaient prendre une forme non dissociée (171, 172, 173). Dans cet ordre d'idées, nous avons constaté que la sapamine CH (amine tertiaire) était deux fois plus active que la sapamine MS (amine quaternaire possédant la même chaîne grasse) : si la chaîne grasse joue le rôle principal dans l'hémolyse sur les saponiums, la fonction amine joue aussi un rôle important.

Nous avons vérifié une fois de plus que l'hémolyse n'était pas le fait d'un simple abaissement de tension superficielle : 1 cm³ de suspension globulaire est hémolysé instantanément par 0,15 mg. de zéphirol, alors que 10 mg. d'émulphor o (détergent non ionique) sont totalement inactifs. Les tensions superficielles étaient cependant également abaissées (mesurées au compte-gouttes par le nombre de gouttes contenues dans 1 cm³) :

1 cm³ de suspension globulaire. . . .	T. S. 26 gouttes
1 cm³ + 0,15 mg. de zéphirol	T. S. 42 gouttes
1 cm³ + 10 mg. émulphor o.	T. S. 42 gouttes

Nous conclurons comme E. Ponder (331) que les détergents cationiques, comme les détergents anioniques, agissent sur le système soit des lipides, soit des protéines, soit des cénapses lipidoprotéiniques, et comme D. Dervichian (71) que cette action s'exerce non seulement sur la « membrane » mais aussi sur le contenu cellulaire lui-même.

Est-il possible de préciser un peu cette action ? S'agit-il d'une dissolution des phospholipides par les saponiums ? D'une formation de complexes avec le cholestérol ? S'agit-il d'un effet sur les protéines ? Ou enfin s'agit-il du décollement de la liaison protéine-lipides ?

La comparaison des divers savons cationiques étudiés peut nous apporter des arguments appuyant telle ou telle hypothèse puisqu'ils diffèrent dans leur action quantitative sur ces divers constituants cellulaires :

Si le zéphirol et la sapamine MS sont capables de former des complexes émulsionnant le cholestérol, le désogène est nettement moins actif. Cependant l'inhibition de l'hémolyse par le cholestérol fournit des chiffres différents : les deux premiers saponiums sont neutralisés par une molécule de cholestérol alors que le désogène en nécessite deux. L'action sur les protéines s'effectue avec des coefficients différents. De même la délipidation, etc... Représentons les différentes activités des savons cationiques par des nombres correspondant à la dose du saponium équivalente à 100 de zéphirol (voir p. 682, 690, 691, 710, 720, 738).

Alors que la sapamine et le zéphirol se comportent toujours de façon à peu près équimoléculaire, le désogène a une action différente suivant qu'il s'agit d'une action sur les protéines (sérum-albumine, fin de précipitation du sérum), ou sur les lipides, ou sur les cénapses

	Poids moléculaire	Dissol. lécithine	Cholestérol antihémolytique	Délipidation par l'éther	Précipité de sérum-albumine	(m) Début de précipitation du sérum	(q) Fin de précipitation du sérum	Hémolyse
Zéphirol .	100	100	100	100	100	100	100	100
Sapamine MS . .	150	160	150	170	157	160	150	170
Désogène.	135	70	65	54	109	60	130	54

lipidoprotéiniques (délipidation, début de précipitation du sérum). De la comparaison avec l'hémolyse il ressort que celle-ci s'apparente nettement à l'action sur les cénapses lipidoprotéiniques et non à l'action sur les protéines.

D'ailleurs la comparaison avec les autres détergents hémolytiques (savons anioniques, sels biliaires, saponosides stéroliques) est en faveur de cette hypothèse, puisque tous manifestent cette action sur les cénapses. Nous avons montré que les détergents ne rompent pas les liaisons lipides-protéines, mais s'insinuent dans les cénapses, en modifiant la forme et la stabilité, et favorisent ainsi le décollement par l'éther. Dans le cas de l'hématie, la structure lipidoprotéinique de la membrane permet une infiltration analogue des savons. Cette infiltration a pour effet de modifier considérablement la perméabilité de la cellule qui se gonfle d'eau et permet la lyse. Les effets secondaires du saponium peuvent alors se manifester : dissolution des protéines et des lipides du stroma, formation d'associations moléculaires avec le contenu de l'hématie, combinaisons insolubles avec les protéines du stroma, etc...

Action sur la membrane cellulaire. — La théorie que nous venons de développer sur l'action des saponiums sur l'hématie est fondée sur une action d'infiltration de la membrane par les saponiums, précédant la lyse. Dans certains cas la lyse ne se produit pas : en particulier dans le cas de l'agglutination en présence de cholestérol ; la fixation du saponium sur la membrane existe toujours, mais sans doute se fait-elle alors différemment. Elle correspond alors aux combinaisons déjà étudiées des saponiums avec les protéines (1), ou avec les acides nucléiques.

(1) E. Valko et D. Dibblee (411) ont mis en évidence une adsorption des savons cationiques par les corps bactériens, et Mc Calla (246) l'assimile à l'adsorption des cations.

E. G. Klarmann et E. S. Wright (196) montrent une agglutination des bactéries par les saponiums.

Ainsi nous distinguons deux sortes d'action sur la membrane cellulaire : l'infiltration qui aboutit à la lyse, et la fixation sur les protéines et acides nucléiques, qui amène une précipitation, une agglutination des cellules.

Nous avons retrouvé ces deux effets dans l'action des saponiums sur les bactéries (323) : il est aisé de les dissocier, car *c'est dans une zone de concentration relativement étroite qu'on observe la lyse ou l'agglutination*. La fixation des saponiums s'accompagne également d'une « négativation » du « Gram », phénomènes déjà observés pour d'autres détergents (anions biliaires par exemple (149, 188, 310, 311)) et dont la signification n'a pas encore été éclaircie (149, 310. 311, 387). La colorabilité des bactéries par la méthode de Gram est certainement liée à des états différents de la membrane bactérienne, et la classification des bactéries en Gram + et Gram — correspond à des différences de comportement vis-à-vis de certains antibiotiques : rappelons en particulier que les détergents anioniques sont bien plus actifs sur les bactéries Gram + que sur les bactéries Gram — (12, 24, 50, 84). Si la substance colorable est ribonucléoprotéinique, il est possible que la fixation des saponiums sur l'acide ribonucléique explique la négativation du Gram.

La cytolyse, la négativation du Gram et la disparition des ondes moirées pour les pneumocoques, sont autant de manifestations visibles, et sans doute secondaires, de cette action des saponiums sur la membrane.

La lyse semble mettre en jeu des processus très variés, et nous pouvons dire qu'il ne s'agit pas d'un phénomène unique mais qu'il existe plusieurs sortes de lyse.

Nous avons jusqu'ici estimé la lyse par la disparition à l'œil (ou au microscope) des corps cellulaires, appelant lyse totale la disparition complète et lyse partielle la diminution apparente de l'opacité des suspensions. Mais lorsque nous prenons un test chimique les résultats sont tout différents : suivons en effet le passage dans le milieu extérieur d'un constituant de la cellule facilement dosable comme l'ion phosphate par exemple, nous constatons alors que dans la zone où la lyse est inapparente, l'ion phosphate a diffusé comme si la cellule était totalement lysée. Seul le squelette cellulaire semble intact et pourrait laisser croire à une absence de lyse.

Donnons l'exemple d'une telle action du zéphirol sur un germe dont la lyse n'est pas directement visible : *Clostridium sporogenes*. A 5 cm³ de suspension (6 mg. de germes lavés par cm³) on a ajouté des quantités croissantes de zéphirol. Après un séjour d'une heure à 37°, les suspensions sont centrifugées. Une partie aliquote du surnageant (2/5) est précipitée par l'acide trichloracétique (4 cm³ à 20 o/o) qui élimine le zéphirol en excès dans le milieu. Puis on filtre et on dose dans le filtrat le phosphore minéral par la méthode colorimé-

trique de Machebœuf et Delsal (257). Les résultats montrent une action lytique nette à partir de 200 à 400 µg. de zéphirol, soit une dose de 7 à 13 µg. par milligramme de germe (analogue à la dose hémolytique).

Zéphirol en mg . .	0	0,1	0,2	0,4	1,0	2,0	3,0	4,0
Phosphore en µg. .	1	3	13	20	22	22	18	18

Les ions et molécules diffusibles sont passés dans le milieu. Les germes sont tués. Il y a dans ce cas modification de la perméabilité cellulaire (1).

Ceci nous amène à distinguer deux sortes de lyses : la lyse par diffusion des constituants solubles de la cellule et la lyse par dissolution totale du squelette cellulaire. La première semble liée à une modification cellulaire de la membrane et représente la forme la plus générale de la lyse cellulaire. La seconde ne s'observe qu'exceptionnellement, dans une zone étroite de concentration et pour des espèces cellulaires particulières : *Pneumococcus* par exemple, ou *Glaucoma piriformis*.

L'hémolyse par des agents autres que les saponiums se rattache en général à la première sorte de lyse : le stroma se vide de son contenu, laissant une enveloppe insoluble, et l'hémoglobine fournit une mesure directe facile de la diffusion des constituants cellulaires. Cependant dans le cas de l'hémolyse par les savons cationiques, le stroma n'échappe pas à l'action de ces réactifs, et l'hémolyse peut se ranger dans la deuxième catégorie de lyse. Dans un certain domaine de concentration en saponium, nous avons observé une sorte de dissolution totale de l'hématie. Dans une autre zone de concentration, on observe la *précipitation des protéines du stroma* par les saponiums pour un rapport saponium/protéines correspondant à l'action du savon sur les protéines ; dans ce cas, la lyse semble être du premier type puisqu'elle laisse floculer les stromas.

Rappelons que, dans ce dernier cas, le *cholestérol* ajouté au saponium nous a permis d'empêcher l'hémolyse et d'observer ainsi l'action précipitante des saponiums sur les protéines des stromas.

Le cholestérol inhibe également la lyse des bactéries :

Le cholestérol n'empêche pas la fixation du saponium sur la membrane cellulaire, mais entrave peut-être son infiltration à l'intérieur de la cellule. Nos expériences confirment ainsi la théorie de Schulman (367) sur la lyse et l'agglutination.

(1) L'augmentation de perméabilité cellulaire par les détergents (détergents anioniques comme le Duponol) a déjà été utilisée pour favoriser l'introduction de médicaments dans les cellules (27).

2° Action des saponiums sur les enzymes

Le saponium ne limite pas son action à la surface de la cellule. Il pénètre dans toutes les parties de la cellule (92, 215). Les ravages qu'il exerce sur les différents systèmes enzymatiques, selon la dose mise en œuvre, expliquent ses actions bactériostatique, bactéricide, voire bactériolytique.

L'action des saponiums à l'intérieur de la cellule peut porter soit sur les protéines (précipitation ou dénaturation) (5, 103), soit sur les lipides (décollement ou émulsification), soit sur les acides nucléiques (combinaison insoluble) (p. 709 et 706). Elle peut surtout modifier les relations qui existent entre ces éléments : par dissociation ou réarrangement de cénapses lipido-protéiniques (p. 731 et 729), nucléo-protéinique, chrome-protéinique (211, 215).

Une telle discussion n'aura d'intérêt que lorsqu'on connaîtra la structure des systèmes enzymatiques de la cellule et qu'on aura pu mesurer l'activité des saponiums sur ces différents systèmes.

Si l'action bactériostatique reste encore mal expliquée (peut-être par interférence du saponium avec un système nécessaire à la division cellulaire ?), l'action bactéricide a fait l'objet de nombreuses hypothèses : pour certains, c'est simplement la perméabilisation de la membrane qui entraîne la mort par suite de la diffusion d'éléments indispensables (coenzymes, ions...) (159-160). Pour d'autres, l'inhibition d'enzymes importants est le facteur essentiel (130, 356).

Il est donc utile d'étudier l'action des saponiums sur les différentes activités diastasiques d'une cellule pour pouvoir élucider l'action antibiotique de ces corps. D'autre part, comme il est vraisemblable que la majorité des enzymes fait partie de cénapses, *in vivo*, nous croyons que cette étude a sa place dans celle que nous avons entreprise de l'action des saponiums sur les cénapses, et qu'en tout cas, elle en représente une application très importante.

On sait déjà que les détergents peuvent mettre en solution des protéines insolubles, qu'ils émulsionnent les lipides, qu'ils bouleversent les cénapses. Par ailleurs, ils sont capables de précipiter des fractions inactives ou inhibitrices. Ils permettent de séparer des fractions protéiques, etc... Toutes ces propriétés des saponiums en font des réactifs extrêmement intéressants pour l'étude des enzymes.

1° *Xanthine déhydrase.* — Le xanthine-déhydrase existe dans le lait sous forme d'une cenapse lipidique : on sait en effet que cette diastase est attachée aux globules de crème ; le lactosérum est beaucoup moins actif que le lait entier. Quelle est donc l'action d'un saponium sur ce système ?

Si nous ajoutons du zéphirol ou de la sapamine MS au lait entier,

on constate que l'activité xanthine-déhydrasique est considérablement augmentée (1).

Les mesures sont faites en ajoutant au lait (2 cm³) de l'hypoxanthine (0,1 cm³ de solution M/20 dans NaOH *n*/20), du bleu de méthylène (0,1 cm³ M/80) et en complétant à 3 cm³ par de l'eau lactosée à 4 o/o. Une couche d'huile de paraffine évite l'oxydation du leucodérivé et les tubes sont placés à 37° C. Le temps au bout duquel le bleu est décoloré sert à caractériser l'activité déhydrasique.

Exemple :

Lait fraîchement trait.	28 minutes
Lait + sapamine MS à 1 o/o 0,1 cm³. .	5 1/4 minutes
Lait + » » 0,2 cm³. .	4 1/2 »
Lait + » » 0,5 cm³. .	4 »
Lait + » » 1 cm³. .	3 3/4 »
Lait + zéphirol à 1 o/o 1 cm³. .	7 »

Si on commence par décanter la crème par centrifugation poussée, le lactoplasma a une activité très faible (le bleu ne se décolore pas) et n'est que très peu activé par la sapamine. Toute l'activité enzymatique du lait se retrouve au contraire dans l'émulsion de la crème, et le saponium ajouté active cette émulsion comme le lait initial. On peut centrifuger et décanter la crème ainsi traitée : l'activité reste alors dans la phase aqueuse. Il résulte de ces expériences que l'enzyme est initialement lié aux globules lipidiques et que le traitement par le saponium a pour effet de libérer certaines liaisons, et rend l'enzyme soluble dans l'eau. Le saponium n'exerce pas une action activatrice spécifique sur la xanthine déhydrase : en effet, comme nous l'avons montré avec E. Neuzil et L. Baudu (327, 328), le refroidissement du lait (à la glacière par exemple) a un effet sensiblement équivalent à l'addition de sapamine MS. Il s'agit donc d'une action physico-chimique provoquant un éclatement du globule de crème. Nous avons déjà eu l'occasion (p. 725) de rapprocher l'action du froid et des saponiums dans la décomposition des cénapses lipidoprotéiniques.

En conclusion, nous avons constaté que les saponiums n'inhibent pas l'activité de la xanthine déhydrase. Ils activent les préparations en dissociant l'enzyme de son support lipidique qui l'inhibe. Au point de vue pratique, les saponiums peuvent donc servir à isoler ou purifier cet enzyme et se montrent des réactifs nouveaux très utiles pour l'étude des systèmes diastasiques constitués par des cénapses.

2° *Laccase* (Mesures effectuées avec l'appareil de Warburg sur l'hydroquinone à *p*H 6,35 (2)). — Des préparations laccasiques d'arbre

(1) Cette étude a été menée en collaboration avec mon père M. Polonovski et ses élèves E. Neuzil et L. Baudu (328) à qui nous redisons ici un très amical remerciement.

(2) Cette étude des oxydases (laccase, cytochrome oxydase, catéchol-oxydase, acide ascorbique oxydase) a été faite en collaboration avec notre ami Didier Bertrand (23), à qui nous adressons nos vifs remerciements.

à laque, purifiées par précipitation alcoolique fractionnée, ont été additionnées de sapamine, jusqu'à 30 à 40 mg. de sapamine par centimètre cube de préparation laccasique (extrait sec 23 mg./cm³). Un abondant précipité entraîne des gommes inactives. Le liquide surnageant conserve la totalité du pouvoir oxydasiques. Après dialyse la solution finale est même plus active que la préparation initiale. Les résultats sont les mêmes lorsqu'on opère la précipitation en présence d'un tampon phosphaté M/20, à divers *p*H.

Solution	Initiale	Finale	Rapport $\frac{\text{finale}}{\text{initiale}}$
Activité totale (absorption d'O_2 en mm³/heure) . . .	11 550	16 000	1,385
Q_{O_2}	182	3 920	21,4

1° La sapamine n'inhibe donc pas la laccase ;

2° Elle ne précipite entre *p*H 5,5 et *p*H 9 que des substances inactives ;

3° Elle semble même activer la préparation (peut-être par élimination d'inhibiteurs) ;

4° Le phénomène est le même dans un large domaine de *p*H (de 5,5 à 9) ;

5° La présence de sels ne modifie pas le phénomène ;

6° Enfin la stabilité de la diastase purifiée par la sapamine s'est montrée remarquable ; la préparation finale non dialysée s'est en effet conservée à *p*H 8,75 sans perte d'activité plusieurs mois à la glacière, alors que jusqu'ici toutes les préparations de laccase devenaient très rapidement inactives dès qu'elles étaient tamponnées à *p*H 8. (Cette stabilité semble un peu moins bonne en l'absence de sels).

L'emploi de la sapamine permet donc une excellente purification de la laccase.

3° *Catécholoxydase* (Mesures effectuées avec l'appareil de Warburg sur le pyrocatéchol à *p*H 7,3 avec absorption du CO_2, sur le paracrésol à *p*H 6,3 et absorption du CO_2, sur l'hydroquinone à *p*H 6,3). — Une préparation extraite du champignon de couche *(Psalliota campestris* var. *hortensis)*, obtenue par précipitation fractionnée au sulfate d'ammonium et dialysée, nous a permis d'étudier l'action de la sapamine sur les trois activités oxydasiques suivantes : catécholoxydasique, paracrésolasique et laccasique. La solution initiale (extrait sec 0,6 mg./cm³) ne précipite pas par l'addition de sapamine quel que soit le *p*H (jusqu'à 10).

A 0,5 cm³ de cette solution diastasique (initiale C), nous avons

ajouté 0,2 cm³ de solution à 10 o/o de sapamine MS et 0,3 cm³ de solution tampon phosphatée M/5 à *p*H 7,3. La solution finale (D_1) fournit les chiffres d'activité suivants :

Solution	Initiale	Finale	Rapport
Qo_2 pyrocatéchol	6 000	6 810	1,135
Qo_2 paracrésol	2 730	2 970	1,05
Qo_2 hydroquinone.	605	585	0,97

Nos conclusions sont donc les mêmes que dans le cas de la laccase : la sapamine n'inhibe pas et ne précipite pas ces oxydases. Cependant les mesures de stabilité ont fait apparaître des différences importantes selon l'activité diastasique et selon la quantité de sels présents.

Si nous opérons, non plus en présence de 0,3 cm³ de tampon salin, mais en l'absence totale de sels (0,3 cm³ d'eau bidistillée), la solution finale D_2 ainsi obtenue paraît beaucoup moins stable quant aux deux premières activités diastasiques. Les mesures effectuées avec l'appareil de Warburg ou colorimétriquement (sur le pyrocatéchol et sur la tyrosine) après des temps variant de 15 minutes à 26 heures donnent les résultats suivants :

Temps	Pyrocatéchol			Paracrésol			Hydroquinone		
	C	D_1	D_2	C	D_1	D_2	C	D_1	D_2
15 minutes . .	6 000	6 810		2 730	2 970	910	605	585	390
25 minutes. .			3 950						410
105 minutes .						421			
5 heures. . .	6 000	6 000	0 (col.)			0 (col.)			
17 heures . .									420
26 heures . .	4 300	4 300	0 (< 100)		2 770	0 (< 100)		460	

En présence de tampon les activités diastasiques diminuent lentement et la sapamine est sans influence. Au contraire en l'absence de tampon les activités catécholoxydasiques et paracrésolasiques sont détruites très rapidement (totalement en 4 à 5 heures, par 40 mg. de sapamine dans 1 cm³ d'extrait). Seule l'activité hydroquinonasique reste peu altérée dans ces conditions. Une influence des sels minéraux a déjà été notée dans l'action des savons cationiques sur les protéines (p. 679). L'absence de parallélisme entre les activités de l'extrait de

champignon semble s'accorder avec l'hypothèse d'un mélange de systèmes oxydasiques distincts (catécholoxydase + laccase).

Ici encore les saponiums trouvent une application pratique intéressante dans la dissociation d'activités enzymatiques complexes.

4. *Acide ascorbique-oxydase* (Mesures effectuées avec l'appareil de Warburg sur l'acide ascorbique en tampon pyridiné à *p*H 6,7 (ac. ascorbique 6 mg., eau bidistillée 1,9 cm³, pyridine 0,1 cm³). — Un jus d'écorce de concombre *(Cucumis sativus)*, fractionné par le sulfate d'ammonium entre 0,33 et 0,60 saturé, et dialysé contre eau bidistillée, nous a donné une solution (A) (extrait sec 2,5 mg./cm³) d'activité $Qo_2 \pm 4\,140$, $Co_2 = 10\,300$ (par cm³ de A). L'addition de sapamine MS en petite quantité (0,5 mg. cm³ de A) provoque la précipitation de substances inactives. Ce précipité se redissout dans un excès de sapamine.

Lorsqu'on laisse en contact un certain temps la solution A et la sapamine MS en proportion correspondant à l'optimum de précipitation, l'activité du liquide surnageant diminue assez rapidement ($Co_2 = 6\,000$ après 35 minutes, 760 après 5 h. 40). Ceci nous montre la fragilité de l'acide ascorbique-oxydase dans ces conditions, encore plus grande que celle de la catécholoxydase.

Un excès de sapamine ralentit cette perte d'activité : par exemple pour 1 mg. de sapamine dans 1 cm³ de A le liquide surnageant présente encore une activité de 10 100 après 5 heures. La sapamine peut donc stabiliser l'acide ascorbique-oxydase.

Cette stabilisation est beaucoup meilleure en présence de tampon, comme nous l'avons déjà vu pour la catécholoxydase : par exemple pour 40 mg. de sapamine dans 1 cm³ de A, le liquide surnageant a une activité de 4 300 après 5 heures de contact sans tampon, et de 10 400 après 5 heures de contact en présence de tampon phosphaté M/20 à *p*H 6,7. Dans ces conditions la solution A ne précipite pas.

Nous concluons donc comme dans le cas de la catécholoxydase : la sapamine n'inhibe pas l'activité acide-ascorbique-oxydasique ; mais l'activité oxydasique est rapidement détruite en l'absence de tampon. Elle permet en outre de séparer l'oxydase de protéines inactives.

5. *Cytochrome-oxydase.* — Deux préparations du cœur de porc, l'une selon Keilin et Hartree (190) (extrait sec 10 mg./cm³), l'autre selon Haas (134) (extrait sec 9 mg./cm³), d'activités respectives $Qo_2 = 236$ et 266 (mesurées à *p*H 7,8 dans les conditions de Keilin et Hartree) ont été additionnées de sapamine (35 mg. p. 100 mg.). Il y a ici un abondant précipité. Après centrifugation, ni le liquide surnageant ni le précipité remis en suspension n'ont d'activité sur le cytochrome *c* ou sur la *p*.phénylènediamine. Dans les conditions où nous avons opéré (*p*H 8) et maximum de précipitation, la sapamine inhibe totalement l'activité cytochrome-oxydasique.

L'importance biologique de cette diastase peut faire penser que son inhibition par les saponiums n'est pas étrangère à l'action antibiotique de ces derniers, au moins chez les organismes pour lesquels la chaîne des cytochromes est indispensable.

6. *Hydrolases.* — Nous avons insisté spécialement sur les enzymes d'oxydation, car ils nous paraissaient plus sensibles que d'autres à l'action de poisons et d'inhibiteurs. Mais les recherches récentes sur le mode d'action des antibiotiques naturels nous orientent aussi vers l'inhibition d'enzymes hydrolysants.

Nous avons essayé l'action du zéphirol sur une réaction d'hydrolyse des acides nucléiques par la *ribonucléodépolymérase* pancréatique (1). Nous l'avons comparée à l'action de la streptomycine qui inhibe la ribonucléase (131, 279). Faisant agir 50 µg. d'enzyme sur 1 mg. d'acide ribonucléique à *p*H 7,0 durant 30 minutes, nous précipitons l'acide nucléique non hydrolysé et nous dosons le phosphore de la fraction hydrolysée. Des doses de zéphirol allant de 20 à 500 µg. nous donnent une inhibition croissante :

Zéphirol en µg. . .	0	20	50	100	200	500
Phosphore en µg . .	48	49	46	37	28	25

10 000 u. o. de streptomycine donnent 23 µg. de phosphore hydrolysé.

L'inhibition ne semble pas porter sur l'enzyme : en effet l'acide ribonucléique précipite lorsqu'on ajoute le zéphirol. La combinaison insoluble est évidemment moins attaquable par l'enzyme. C'est donc sur le substrat, et non sur l'enzyme, que porte l'action du saponium. Il est probable que la streptomycine agite de façon semblable (131).

Nous avons encore expérimenté en présence d'autres hydrolases : d'une diastase agissant sur les glucides (*amylase* salivaire) et d'une diastase agissant sur les protéines (*trypsine* pancréatique).

Nous nous sommes placés dans des conditions de concentration et de temps telles qu'il y ait un excès de substrat et que la quantité de substrat hydrolysé soit grossièrement proportionnelle à l'activité de l'enzyme. Le *p*H fut choisi voisin de l'optimum d'action de l'enzyme.

Nous avons fait agir la salive filtrée et convenablement diluée dans un tampon phosphaté à *p*H 6,7 et additionnée de petites quantités de chlorure de sodium (0,1 cm³ de salive + 1 cm³ de tampon phosphaté M/15 + 2 gouttes de solution de ClNa à 9 o/oo) sur un empois d'amidon fraîchement préparé (2 cm³ à 1 o/o) durant 1 minute

(1) Cette recherche a été faite avec M. François Gros que nous remercions très amicalement.

au bain-marie à 37°. Le dosage des sucres réducteurs était effectué selon une méthode dérivée de celle de Tompsett (405).

Nous avons utilisé comme enzyme protéolytique une trypsine commerciale, que nous avons mise en présence de sérumalbumine dans un tampon à *p*H 8,0. Le dosage des amines libérées fut effectué par la technique de Van Slyke.

Les résultats nous ont montré que le zéphirol à faible dose n'a aucune action inhibitrice sur ces enzymes. A dose élevée, l'inhibition peut devenir assez importante.

Par exemple pour 0,1 cm³ de salive, l'activité amylasique n'est pas modifiée au-dessous de 1 mg. de zéphirol. Pour 5 mg., l'activité est réduite à 1/4.

L'oléate de sodium a une action analogue.

D'autre part, le zéphirol précipite une fraction inactive de la salive (mucines) et permet ainsi un début de purification de l'amylase.

Conclusion. — Etant donné le nombre élevé des systèmes enzymatiques participant à la vie d'une cellule, il nous est difficile de tirer une conclusion à partir de ces quelques exemples. Ceux-ci nous montrent simplement l'intérêt qu'il y aurait à étendre ces recherches à tous ces biocatalyseurs (1). Certaines publications récentes traitent ainsi de l'action de détergents cationiques sur la protyrosinase (des œufs de sauterelle, *Melanoplus differentialis*) (3), sur la décarboxydation de l'acide glutamique et de la glutamine par des extraits de *Cl. Welchii*, *Proteus* et *E. Coli* (164, 207) et sur l'activité peptique du suc gastrique (193).

Le résultat le plus tangible de cette étude est peut-être de nous montrer l'intérêt biochimique de ces saponiums : ils constituent un nouveau réactif en enzymologie. Soit qu'ils permettent la purification d'un enzyme, soit qu'ils l'inhibent, soit qu'ils l'activent par élimination d'un inhibiteur naturel, soit qu'ils le stabilisent en solution aqueuse, les saponiums trouvent des applications multiples.

Parmi les systèmes étudiés plus haut, seule la cytochrome-oxydase fut totalement inhibée par le zéphirol. Peut-on attribuer à cette réaction l'effet bactéricide des saponiums ?

Autrement dit peut-on étendre les résultats obtenus *in vitro* au comportement des saponiums *in vivo* ?

Sevag et Ross (372) ont montré qu'à une concentration de 1/35 000 le zéphirol inhibe complètement l'oxydation de la *p*.phénylènediamine dans la cellule de levure (c'est-à-dire l'action cytochrome-oxydasique) (voir aussi Ordal et Borg (306), D. Jerchel (211)). A cette concentration, il inhibe aussi les oxydations aérobies (ou anaérobies)

(1) Kuhn et Bielig en 1940 avaient déjà montré que le zéphirol ne modifiait pas l'activité de la catalase du foie de cheval (du moins tant qu'on n'a pas précipité l'enzyme en milieu alcalin).

du glucose. Roberts et Rahn (356) trouvent aussi que le zéphirol inhibe les déshydrogénases et les oxydases de *E. coli* dans les conditions où la bactérie est tuée. Ils montrent qu'à une dose de saponium inférieure (dose bactériostatique et non bactéricide) les déshydrogénases et les oxydases ne sont pas touchées.

Il nous semble donc possible d'attribuer à l'inhibition de la cytochrome-oxydase un rôle dans l'action bactéricide et antibiotique des saponiums. D'autres systèmes analogues sont sans doute en cause pour les organismes anaérobies. Il est difficile de comparer les doses ou les concentrations bactéricides et les doses inhibant telle réaction enzymatique, car le saponium se fixe électivement sur certaines parties de la cellule et même sur certains systèmes enzymatiques. Nous avons montré (p. 695) que, dans le sérum sanguin par exemple, les saponiums commençaient par se fixer sur une fraction très riche en lipides. Il est probable que cette affinité des savons cationiques pour les cénapses riches en lipides se retrouve au niveau des cellules (1). La membrane protidolipidique constitue le premier point vulnérable de la cellule : aussi avons-nous constaté que la dose lytique (perméabilisation aux phosphates minéraux) était inférieure à la dose inhibant l'oxydation du glucose. La dose bactériostatique serait peut-être en relation avec cette atteinte de la membrane cellulaire qui ne serait pas encore mortelle. Et la dose bactéricide correspondrait à l'action du saponium sur les systèmes oxydatifs de la cellule (cytochrome-oxydase). Nous pensons donc que les systèmes enzymatiques les premiers touchés dans la cellule sont constitués par des cénapses riches en lipides. La dénaturation de ces cénapses, peut-être plus que celle des protéines (103, 411), serait ainsi à l'origine de la mort des cellules.

CONCLUSIONS

Nous avons étudié l'action des amines quaternaires à chaîne grasse, détergents cationiques, pour lesquels nous avons proposé le nom de « saponiums », sur les protéines, les lipides et les cénapses lipido-protéiques isolés ou au sein des cellules.

Nous avons d'abord constaté que ces saponiums donnent avec les anions à poids moléculaires élevés (acides gras, acides nucléiques, protéines, phospholipides, cérébrosides, gommes, etc.) des précipités

(1) Nous sommes ici d'accord avec Baker, Harrison et Miller (13), pour attribuer à l'action des saponiums sur les lipides un grand rôle dans leur action biologique. Les lipides [phospholipides (34, 117), Baker, Harrison et Miller (13), graisses neutres (342, 345), lait (78, 343), sérum (cénapses ?) (157, 195, 341)] protègent les celulles contre les saponiums.

sans qu'il s'agisse d'un relargage de ces corps, mais bien de la formation de composés stœchiométriques. Nous avons déterminé les conditions de précipitation de ces substances en fonction des concentrations relatives du saponium et des anions, du *p*H et de la concentration en sels minéraux du milieu. L'étude physique de ces composés (solubilité, stabilité, électrophorèse, tension superficielle, pouvoir rotatoire, pression osmotique, etc.) nous a permis de mettre en évidence à côté de la liaison saline d'autres formes de liaisons (du type des forces de Van der Waals entre chaînes hydrophobes), d'où un comportement analogue à celui des « cénapses » qu'on peut rapprocher des « coacervats ».

Nous avons reconnu le pouvoir solubilisant des saponiums vis-à-vis de nombreuses substances insolubles dans l'eau (lipides, protéides, etc.) et plus particulièrement vis-à-vis de la lécithine et de certains lipoprotéides insolubles. Avec le cholestérol, ils forment des complexes dont nous avons étudié les propriétés.

A l'aide de techniques physiques, et notamment de l'électrophorèse, nous avons trouvé que le fractionnement du sérum sanguin par les saponiums conduit à diviser les protéides en des catégories différentes de celles antérieurement décrites. Les protéides qui précipitent les premiers et présentent le plus d'affinités pour les saponiums sont les plus riches en lipides.

L'étude du comportement des lipoprotéides en présence de saponiums (décollement du cholestérol par l'éther, absence de décollement des phospholipides, précipitation d'une cénapse du sérum très riche en lipides) nous amène à envisager une théorie de l'action des saponiums sur les protéines et sur les cénapses.

Cette affinité des saponiums pour les cénapses se traduit sur le plan biologique par leur action antibiotique. Nous avons précisé leurs points d'attaque sur la cellule vivante :

1° la surface limitante cytoplasmique, sur laquelle les saponiums peuvent, suivant les cas, se fixer ou bien avoir une action lysante, et nous avons découvert à ce propos comment une telle action lysante pouvait être transformée en une action agglutinante par simple addition de cholestérol.

2° Les cénapses endocellulaires et particulièrement les systèmes enzymatiques : certains, comme la cytochrome-oxydase, sont détruits, d'autres, comme la xanthinedéhydrase, sont au contraire activés.

Nous avons discuté le mécanisme de l'action bactériolytique et de l'action bactéricide des saponiums.

La comparaison des différents saponiums nous a, dans une certaine mesure, permis de relier certaines actions biochimiques à la structure particulière de ces cations; ainsi la présence d'une fonction amide d'acide gras (sapamine) est un facteur de solubilité pour les cénapses saponioprotéiques; l'existence d'une chaîne aliphatique

simple (zéphirol) est au contraire propice à une meilleure précipitation des protéides ; quant à la structure en double chaîne ou en chaîne ramifiée (désogène), elle est favorable à la délipidation des cénapses et à une action dissolvante des phospholipides.

Les divergences que nous avons établies entre les saponiums et les savons anioniques s'expliquent par la dissymétrie d'ionisation des protéines et d'autres constituants de la matière vivante.

Nous avons montré combien les saponiums pouvaient être des réactifs biochimiques intéressants en envisageant leurs applications dans de nombreux domaines :

a) pour la solubilisation, le dosage, l'isolement, la caractérisation ou l'élimination de protéines ;

b) pour le fractionnement de mélanges protéidiques : sérum organes, etc. ;

c) pour la délipidation ou pour la mise en solution aqueuse de cénapses lipidoprotéiques ;

d) pour la préparation, la purification, l'inhibition ou la séparation de systèmes enzymatiques.

Enfin, cette étude nous a ouvert des horizons nouveaux sur un grand nombre de problèmes biochimiques par les incidences que pouvaient avoir sur eux les résultats de nos recherches, ou par les analogies qu'ils présentent avec les problèmes que nous essayons de résoudre : propriétés biochimiques d'amines quaternaires naturelles comme la lécithine, mécanisme de la cytolyse, structure des cénapses et des systèmes enzymatiques, mécanisme de la réaction antigène-anticorps, mode d'action de certains antibiotiques.

(Laboratoire de Chimie biologique de l'Institut Pasteur de Paris. Service du Prof. M. Macheboeuf*).*

BIBLIOGRAPHIE

1. Abderhalden (E.) et Le Count (E. R.). — *Z. exp. Path. u. Therap.*, 1905, **2**, 199.
2. Adnot (A.). — Contribution à l'étude des protides du sérum. *Thèse Méd. Strasbourg*, 1931.
3. Allen (T. H.) et Bodine (J. H.). — *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 1941, **27**, 269-276.
4. Allen (T. H.) et Bodine (J. H.). — *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 1942, **49**, 666-669.
5. Anson (M. L.). — *J. Gen. Physiol.*, 1939, **23**, 239-246.
6. Anson (M. L.). — *J. Gen. Physiol.*, 1941, **24**, 399-421.
7. Van Antwerpen (F. J.). — *Ind. Eng. Chem., Ind. Ed.*, 1943, **35**, 126.
8. Archibald (R. M.). — *J. Biol. Chem.*, 1946, **165**, 443-448.
9. Astbury (W. T.). — *Adv. Enzymol.*, 1943, **3**, 63.

10. Astbury (W. T.), Dickinson (S.) et Bailey (K.). — *Biochem. J.*, 1935, **29**, 2351.
11. Baker (Z.), Harrison (P. W.) et Miller (B. F.). — *J. Exp. Med.*, 1941, **73**, 249-271.
12. Baker (Z.), Harrison (R. W.) et Miller (B. F.). — *J. Exp. Med.*, 1941, **74**, 611-620.
13. Baker (Z.), Harrison (R. W.) et Miller (B. F.). — *J. Exp. Med.*, 1941, **74**, 621-637.
14. Ballou (G. A.), Boyer (P. D.) et Luck (J. M.). — *J. Clin. Invest.*, 1944, **23**, 454.
15. Ballou (G. A.), Boyer (P. D.) et Luck (J. M.). — *J. Biol. Chem.*, 1945, **159**, 111.
16. Ballou (G. A.), Boyer (P. D.), Luck (J. M.) et Lum (F. G.). — *J. Biol. Chem.*, 1944, **153**, 589.
17. Bawden (F. C.) et Pirie (N. W.). — *Brit. J. Exptl. Path.*, 1938, **19**, 66-82.
18. Bawden (F. C.) et Pirie (N. W.). — *Brit. J. Exptl. Path.*, 1938, **19**, 261-263.
19. Bayliss (M.). — *J. Infect. Diseases*, 1936, **59**, 131-136.
20. Bayliss (M.). — *J. Lab. Clin. Med.*, 1943, **28**, 748-751.
21. Bayliss (M.) et Halvorson (H. O.). — *J. Bact.*, 1935, **29**, 9-10.
22. Belozersky (A. N.) et Bazhilina (G. D.). — *Biokhimiia*, 1944, **9**, 134.
23. Bertrand (D.) et Polonovski (J.). — *C. R. Soc. Biol.*, 1948, **142**, 926.
24. Birkeland (J. M.) et Steinhaus (E. A.). — *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 1939, **40**, 86-88.
25. Blanquet (P.) et Tayeau (F.). — *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1947, **29**, 683.
26. Blass (J.), Springell (P.) et Machebœuf (M.). — *Ann. Inst. Past.*, 1948, **75**, 442.
27. Blum (J.) et Valerio (M.). — *Schweitz. Med. Woch.*, 1946, **76**, 737.
28. Bodine (J. H.) et Carlson (L. D.). — *J. Gen. Physiol.*, 1941, **24**, 423-432.
29. Bodine (J. H.) et Hill (D. L.). — *Arch. Biochem.*, 1945, **7**, 21-32.
30. Boyer (P. D.), Ballou (G. A.) et Luck (J. M.). — *J. Biol. Chem.*, 1946, **162**, 199.
31. Boyer (P. D.), Ballou (G. A.) et Luck (J. M.). — *J. Biol. Chem.*, 1947, **167**, 407-424.
32. Boyer (P. D.), Lum (F. G.), Ballou (G. A.), Luck (J. M.) et Rice (R. G.). — *J. Biol. Chem.*, 1946, **162**, 181.
33. Bressler (S. E.) et Talmud (D. L.). — *C. R. Acad. Sci. U. R. S. S.*, 1944, **43**, 310, 314, 326 et 367.
34. Brewer (C. M.). — *Soap Sanit. Chem.*, 1943, **19**, 101-107.
35. Büchmann (H.). — *Fette u. Seifen*, 1941, **48**, 759.
36. Bull (H. B.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 10-12.
37. Bull (H. B.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 747.
38. Bull (H. B.) et Neurath (H.). — *J. Biol. Chem.*, 1937, **118**, 163.
39. Burnet (F. M.) et Luck (D.). — *Australian J. Exptl. Biol. Med. Sci.*, 1940, **18**, 141-150.

40. Busch (L.), Neumann (H. J.) et Studnitz (G. V.). — *Naturwiss.*, 1941, **29**, 781.
41. Chargaff (E.). — *J. Biol. Chem.*, 1938, **125**, 661.
42. Chargaff (E.) et Bendich. — *Science*, 1944, **99**, 147.
43. Chargaff (E.) et Ziff. — *J. Biol. Chem.*, 1939, **131**, 25.
44. Charonnat (R.). — *J. Pharm. et Chim.*, 1935, **22**, 574.
45. Charonnat (R.). — *J. Pharm. et Chim.*, 1936, **23**, 307.
46. Chinard (F. P.). — *J. Biol. Chem.*, 1948, **176**, 1439-1447.
47. Clark (H. M.) et Evans (F. A.). — *Bull. Johns Hopkins Hosp.*, 1921, **32**, 113.
48. Cohn (E. J.). — *Experimentia*, 1947, **3**, 125.
49. Corrin (M. L.) et Harkins (W. D.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 683.
50. Cowles (P. B.). — *Yale J. Biol. Med.*, 1938, **11**, 33-38.
51. Craig (L. E.). — *Chem. Rev.*, 1948, **42**, 285-410.
52. Danielli (J. F.). — *J. Cell. Comp. Physiol.*, 1936, **7**, 393.
53. Danielli (J. F.) et Harvey (E. N.). — *J. Cell. Comp. Physiol.*, 1935, **5**, 483.
54. Daniels (R. C.). — *Ann. Rev. Biochem.*, 1943, **12**, 447.
55. Davis (B. D.). — *Ann. Scientist*, 1946, **24**, 611.
56. Davis (B. D.) et Dubos (R. J.). — *Arch. Biochem.*, 1946, **11**, 201-203.
57. Davson (H.) et Danielli (J. F.). — *The permeability of natural membrane.* Macmillan. Cambridge 1943.
58. Degering (E.). — *J. Chem. Education*, 1941, **18**, 102.
59. Dekwitz. — *Ergebn. d. Physiol.*, 1931, **32**, 821.
60. Delage (B.). — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1936, **18**, 1304.
61. Delage (B.). — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1936, **18**, 1603.
62. Delage (B.). — Le système lipoprotéidique du sérum sanguin. *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Paris, 1939.
63. Delezenne (C.) et Fourneau (E.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1914, **15**, 421-434.
64. Delsal (J. L.). — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1944, **26**, 99-105.
65. Delsal (J. L.). — 8e Congrès de Chimie Biologique. Paris 1948. *Bull. Soc. Chim. Biol.* (sous presse).
66. Dervichian (D. G.). — *C. R. Acad. Sci.*, 1940, **211**, 792.
67. Dervichian (D. G.). — *J. Chim. Phys.*, 1941, **38**, 59.
68. Dervichian (D. G.) et Machebœuf (M. H.). — *C. R. Acad. Sci.*, 1938, **206**, 1511.
69. Dervichian (D. G.) et Magnant (C.). — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1946, **28**, 419.
70. Dervichian (D. G.) et Magnant (C.). — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1947, **29**, 655-659.
71. Dervichian (D. G.) et Magnant (C.). — *Ann. Inst. Past.*, 1947, **73**, 841.
72. Desreux (V.) et Fabry (C.). — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1946, **28**, 478.
73. Dittmar (C.). — *Z. Krebsforsch.*, 1939, **49**, 519.
74. Dognon (A.) et Gougerot (L.). — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1941, **23**, 230.
75. Domagk (G.). — *Deut. Med. Wochschr.*, 1935, **61**, 829-832.

76. Downie (A. W.), Stent (L.) et White (S. M.). — *Brit. J. exper. Path.*, 1931, **12**, 1.
77. Dreger (E. E.), Keim (G. I.), Miles (G. D.), Shedlovsky (L.) et Ross (J.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1944, **36**, 610-617.
78. Dubois (A. S.) et Dibblee (D. D.). — *J. Milk Tech.*, 1946, **9**, 1-9.
79. Dubois (A. S.) et Dibblee (D. D.). — *Science*, 1946, **103**, 734.
80. Dubois (A. S.) et Dibblee (D. D.). — *J. Bact.*, 1947, **53**, 251-252.
81. Dubos (R. J.). — *J. Exp Med.*, 1937, **66**, 101.
82. Dubos (R. J.). — *J. Exp Med.* 1937, **66**, 873.
83. Dubos (R. J.) et Hotchkiss (R. D.). — *J. Exp. Med.*, 1941, **73**, 629.
84. Dubos (R. J.). — *Ann. Rev. Biochem.*, 1942, **11**, 659-678.
85. Dubos (R. J.). — *The bacterial cell.* Harvard Univ. Press Cambridge, Mass., 1945, 275-303.
86. Duemling (W. W.). — *Arch. Dermat. et Syph.*, 1941, **43**, 264.
87. Duggan (E. L.) et Luck (J. M.). — *J. Biol. Chem.*, 1948, **172**, 205.
88 Dunn (C. G.). — *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 1936-1937, **35**, 427.
89. Dunn (C. G.). — *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 1988, **37**, 661-663.
90. Dunn (C. G.). — *Am. J. Hyg.*, 1937, **26**, 46-52.
91. Dunn (C. G.). — *Am. J. Surgery*, 1938, **41**, 268-271.
92. Dyar (M. T.). — *J. Bact.*, 1947, **53**, 498.
93. Ege (R.). — *Biochem. Z.*, 1922, **130**, 160.
94. Eldred (F. R.) et Niederl (J. B.). — 102nd Meeting, Am. Chem. Soc- Atlantic City, 1941, 8-12 septembre.
95. Elkes (J. J.) et Finean (B.). — *Trans. Faraday Soc.* Congrès de Bordeaux 1947. Observations sur l'association détersif-hémoglobine et la structure des lipoprotéines périphériques du nerf.
96. Elkes (J. J.), Frazer (A. C.) et Schulman (J. H.). — *J. Physiol.*, 1945, **104**, 18 P.
97. Epstein (A. K.), Harris (B. R.) et Katzman (M.). — *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 1943, **53**, 238-241.
98. Epstein (A. K.), Harris (B. R.), Katzman (M. K.) et Epstein (S.). — *Oil and Soap*, 1943 [9], **20**, 171-174.
99. Erickson (B. N.), Avrin (I.), Teague (D. M.) et Williams (H. H.). — *J. Biol. Chem.*, 1940, **135**, 671.
100. Fair (G. M.), Chang (S. L.), Taylor (M. P.) et Wineman (M. A.). — *Am. J. Pub. Health*, 1945, **35**, 228-232.
101. Falk (I. S.) et Yang (S. Y.). — *J. Infect. Dist.*, 1926, **38**, 8.
102. Feinschmidt (J.). — *Biochem. Z.*, 1908, **13**, 153.
103. Fischer (R.), Seidenberg (S.) et Weis (U. P.). — *Helv. Chim. Acta*, 1949, **32**, 8.
104. Flotow (E.). — *Pharm. Zentralhalle*, 1942, **83**, 181-185.
105. Forman (L.). — *Lancet*, 1943 [245], **11**, 174.
106. Fourneau (J. P.) et Chantalou (S.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1945, **12**, 845.
107. Fourneau (E.) et Page (H. J.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1914 [4], **15**, 544.
108. Frankenthal (K.). — *Z. Immunitätsforsch.*, 1925, **42**, 501.
109. Fredericq (E.). — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1947, **56**, 223-237.
110. Freeman (S.), Burril (M. W.), Li (T.) et Ivy (A. C.). — *Gastroenterology*, 1945, **4**, 332-343.

111. Freudenberg et Stumpf (W.). — Dissertat. W. Stumpf. Heidelberg 1941 *in* D. Jerchel: Invertseifen und Tetrazeliumsalze-Fiat. *Rev. Germ. Sci. Biochem.*, 1947, **1**, 59.
112. Fuller (A. T.). — *Biochem. J.*, 1942, **36**, 598-602.
113. Furchgott (R. F.). — *Cold Spring Harbor Symp.*, 1940, **8**, 224.
114. Gale (E. F.) et Taylor (E. S.). — *Nature*, 1946, **157**, 549-550.
115. Galeotti (G.) et Giumpalmo (G.). — *Arch. Fisiol.*, 1908, **5**, 503.
116. Gardner (J. A.) et Gainsborough (H.). — *Biochem. J.*, 1927, **21**, 130.
117. Gershenfeld (L.) et Ibsen (M.). — *Am. J. Pharm.*, 1942, **114**, 281-301.
118. Gershenfeld (L.) et Perlstein (D.). — *Am. J. Pharm.*, 1941, **113**, 89-92.
119. Gerschenfeld (L.) et Perlstein (D.). — *Am. J. Pharm.*, 1941, **113**, 237-255.
120. Glassman (H. N.). — *Bact. Rev.*, 1948, **12**, 105-48.
121. Gledhill (W. S.). — *Australian J. Sci.*, 1944, **6**, 137-170.
122. Goldsmith (H. A.). — *Chem. Rev.*, 1943, **33**, 257-349.
123. Gorter (E.) et Grendel (F.). — *J. Exptl. Med.*, 1925, **41**, 439.
124. Gorter (E.) et Hermans (J. J.). — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1943, **62**, 681.
125. Gottsacker (E.). — *Arch. Hyg. Bakt.*, 1942, **128**, 11-30.
126. Gottsacker (E.). — *Medizin. u. Chemie*, 1942, **4**, 553-572.
127. Gougerot (L.). — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1946.
128. Gould (B. S.). — *Proc. Soc. Exp. Biol.*, 1937, **36**, 290.
129. Grijns (G.). — *Pflüger's Arch. f. d. ges. Physiol.*, 1896, **63**, 86.
130. Gros (F.) et Machebœuf (M.). — *C. R. Soc. Biol.*, 1948, **142**, 738.
131. Gros (F.), Rybak (B.), Machebœuf (M.) et Rambech (U.). — *C. R. Acad. Sci.*, 1948, **226**, 1550-1552.
132. Guttman (J.). — *J. Clin. Investigation*, 1945, **24**, 296-300.
133. Haarmann (W.) et Frühauf-Heilmann (E.). — *Biochem. Z.*, 1941, **309**, 13 et 1943, **314**, 1.
134. Haas (E.). — *J. Biol. Chem.*, 1943, **148**, 481.
135. Hailer (E.). — *Z. Hyg. Infekt. Krankh.*, 1938, **121**, 67.
136. Handovsky (H.) et Wagner (R.). — *Biochem. Z.*, 1911, **31**, 32.
137. Hardy (W. B.) et Gardiner (S.). — *J. Physiol.*, 1910, **40**, LXVIII.
138. Harris (A. H.) and McClure (G. Y.). — *J. Lab. Clin. Med.*, 1942, **27**, 1591-1592.
139. Harshbarger (K. E.). — *J. Dairy Sci.*, 1942, **25**, 168-174.
140. Hartley (G. S.). — Hermann et Cie, Paris 1936. *Aqueous solutions of paraffin-chain salts.*
141. Hartley (G. S.). — *J. Chem. Soc.*, 1938, 1968.
142. Hartley (P.). — *Brit. J. Exp. Path.*, 1925, **6**, 180.
143. Hartmann (M.) et Kægi (H.). — *Z. angew. Chem.*, 1928, **41**, 127-130.
144. Harvey (E. N.) et Danielli (J. F.). — *Biol. Rev. Cambridge Phil. Soc.*, 1938, **13**, 319.
145. Hauser (E. A.) et Niles (G. E.). — *J. Phys. Chem.*, 1941, **45**, 954-959.
146. Hauser (E. D. W.) et Cutter (W. W.). — *Am. J. Surg.*, 1944, **64**, 352-358.
147. Hawkins (R. D.) et Gunter (J. M.). — *Biochem. J.*, 1946, **40**, 192-197.

148. Heidelberger (M.), Kendall (F. E.), Teorell (T.). — *J. Exp. Med.*, 1936, **63**, 819-826.
149. Henry et Stacey. — *Proc. Roy. Soc. B*, 1946, **133**, 391.
150. Herrell (W. E.) et Heilman (D. H.). — *Am. J. Med. Sci.*, 1943, **206**, 221-226.
151. Hewitt (L. F.). — *Biochem. J.*, 1936, **30**, 2229.
152. Hill (J. A.) et Hunter (C. L. F.). — *Nature*, 1946, **158**, 585.
153. Hirsch (M. M.) et Novak (M. V.). — *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 1942, **50**, 376-379.
154. Höber (R.) et Höber (J.). — *J. Gen. Physiol*, 1942, **25**, 705-715.
155. Hofer (E.). — *Acta Biol. Exptl.* (Warsaw), 1938, **12**, 70.
156. Holmes (L. F.). — *J. Bact.*, 1940, **40**, 466.
157. Hoogerheide (J. C.). — *J. Bact.*, 1945, **49**, 277-289.
158. Horsfall (F. L.) et Goodner (K.). — *J. Exp. Med.*, 1935, **62**, 485.
159. Hotchkiss (R. D.). — *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1946, **46**, 479-494.
160. Hotchkiss (R. D.). — *Chemotherapy : Applied cytochemistry in Currents in Biochemical Research*. D. E. Green N. Y., 1946, 379-398.
161. Hotchkiss (R. D.) et Dubos (R. J.). — *J. Biol. Chem.*, 1941, **141**, 155.
162. Hotchkiss (R. D.). — *Adv. in Enzym.*, 1946, **4**, 153-199.
163. Hueper (W. C.). — *Arch. Pathol.*, 1944, **38**, 381-391.
164. Hughes (D. E.). — *Proc. Biochem. Soc., Biochem. J.*, 1948, **43**, XVI.
165. Hughes (D. L.) et Edwards (S. J.). — *J. Hyg.*, 1946, **44**, 442-450.
166. Hunter (A.) et Downs (C. E.). — *J. Biol. Chem.*, 1948, **173**, 31-39.
167. Huyck (C. L.). — *Am. J. Pharm.*, 1944, **116**, 1-10.
168. Huyck (C. L.). — *Am. J. Pharm.*, 1944, **116**, 50-59.
169. Huyck (C. L.). — *J. Am. Pharm. Assoc., Sci. Ed.*, 1945, **34**, 5-11.
170. Huyck (C. L.) et Davy (E. D.). — *J. Amer. Pharm. Assoc. Pract. Pharm. Ed.*, 1947, **8**, 27.
171. Jacobs (M. H.). — *Am. J. Physiol.*, 1924, **68**, 144.
172. Jacobs (M. H.). — *The Harvey Lectures*, 1927, **22**, 146.
173. Jacobs (M. H.) et Stewart (D. R.). — *J. Cell. Comp. Physiol.*, 1936, **7**, 351.
174. Jacobs (W. A.). — *J. Exptl. Med.*, 1916, **23**, 563-568.
175. Jacobs (W. A.), Heidelberger (M.) et Amoss (H. L.). — *J. Exptl. Med.*, 1916, **23**, 569-576.
176. Jacobs (W. A.), Heidelberger (M.) et Bull (C. G.). — *J. Exptl. Med.*, 1916, **23**, 577-599.
177. Jaffé (W. G.). — *J. Biol. Chem.*, 1943, **148**, 185-186.
178. Jarisch (A.). — *Pflüg. Arch. f. d. ges. Physiol.*, 1922, **194**, 337.
179. Jerchel (D.). — *Ber. chem. Ges.*, 1942, **758**, 75-81.
180. Jerchel (D.). — *Ber. chem. Ges.*, 1943, **76**, 600-609.
181. Jerchel (D.). — *Fiat Rev. Germ. Sci.*, 1939-1946 ; *Biochem.*, 1947, **1**, 59-65.
182. Jerchel (D.) et Möhle (W.). — *Ber. chem. Ges.*, 1944, **77**, 591.
183. Jirgensens (Br.). — *Kolloid Beih.*, 1936, **44**, 285.
184. Joannides (G.). — *Arch. Inst. Past. Hellénique*, 1924, n° 2, 224.
185. Johnson (F. H.). — *J. Bact.*, 1944, **47**, 551.
186. Jones (C. B.) et Mecham (D. K.). — *Arch. Biochem.*, 1943, **3**, 193-202.

187. Kabat (E. A.), Hanger (F. M.), Moore (D. H.) et Landow (H.). — *J. Clin. Invest.*, 1943, **22**, 563.
188. Kauftheil et Neubauer. — *Klin. Wochschr.*, 1924, **3**, 1623.
189. Keeser. — *Zeitschr. f. Klin. Med.*, 1924, **99**, 186.
190. Keilin (D.) et Hartree (E. F.). — *Proc. Roy. Soc. B.*, 1938, **125**, 171.
191. Kende (S.). — *Biochem. Z.*, 1917, **82**, 9.
192. Kenner (B. A.), Quisno (R. A.), Foter (M. J.) et Gibby (I. W.). — *J. Bact.*, 1946, **52**, 449-451.
193. Kirsner (J. B.) et Wolff (R. A.). — *Gastroenterology*, 1944, **2**, 270-3,
194. Klarmann (E. G.). — *Soap Sanit. Chemicals*, 1946, **22** [2], 125-127. 129, 131 ; **22** [3], 133, 135, 137, 139, 141, 147.
195. Klarmann (E. G.) et Wright (E. S.). — *Soap Sanit. Chemicals*, 1944 [2], **20**, 103-105, 135.
196. Klarmann (E. G.) et Wright (E. S.). — *Soap Sanit. Chemicals*, 1946 [1], **22**, 125, 127, 129, 131, 133, 135, 137.
197. Klein (M.), Kalter (S. S.) et Mudd (S.). — *J. Immunol.*, 1945, **51**, 389-396.
198. Klein (M.) et Kardon (Z. G.). — *J. Bact.*, 1947, **54**, 245-251.
199. Klein (M.) et Stevens (D. A.). — *J. Immunol.*, 1945, **50**, 265-274.
200. Kliewe (A.). — *Zentr. Bakt. Parasitenk*, 1942, **148**, 291-300.
201. Knight (C. A.) et Stanley (W. M.). — *J. Exptl. Med.*, 1944, **79**, 291-300.
202. Kolloff (H. G.), Wyss (A. P.), Himelick (R. E.) et Mantele (F.). — *J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed.*, 1942, **31**, 51-53.
203 Kolthoff (I. M.) et Johnson (W. F.). — *J. Phys. Colloid. Chem.*, 1948, **52**, 22.
204. Kolthoff (I. M.) et Stricks (W.). — *J. Phys. Colloid. Chem.*, **52**, 915-941.
205. Kozlowsky (A.). — *J. Exp. Med.*, 1925, **42**, 453.
206. Kramer (S. D.) et Grossman (L. H.). — *J. Immunol.*, 1936, **31**, 183-189.
207. Krebs (H. A.). — *Biochem. J.*, 1948, **42**, V.
208. Krog (A. G.) et Marshall (C. G.). — *Am. J. Pub. Health*, 1940, **30**, 341-348.
209. Krog (A. G.) et Marshall (C. G.). — *J. Milk Tech.*, 1942, **5**, 343-347.
210. Kühn (M.). — *J. Prakt. Chem.*, 1940, **156**, 103.
211. Kuhn (R.)et Bielig (H. J.). — *Ber. Chem. Ges.*, 1940, **73**, 1080, 91.
212. Kuhn (R.) et Dann (O.). — *Ber. Chem. Ges.*, 1940, **73**, 1092-1094.
213. Kuhn (R.) et Jerchel (D.). — *Ber. Chem. Ges.*, 1940, **73**, 1100-1105.
214. Kuhn (R.) et Jerchel (D.). — *Ber. Chem. Ges.*, 1941, **74**, 941-948.
215. Kuhn (R.) et Jerchel (D.). — *Ber. Chem. Ges.*, 1941,**74**, 949-952.
216. Kuhn (R.), Jerchel (D.) et Westphal (O.). — *Ber. Chem. Ges.*, 1940, **73**, 1095-1100.
217. Kuhn (R.) et Wallenfels (K.). — *Ber. Chem. Ges.*, 1940, **73**, 458.
218. Kuhn (R.) et Westphal (O.). — *Ber. Chem. Ges.*, 1940, **73**, 1105-1108.
219. Kuhn (R.) et Westphal (O.). — *Ber. Chem. Ges.*, 1940, **73**, 1109-1113.
220. Lamar (R. V.). — *J. Exp. Med.*, 1911, **13**, 380.
221. Lamar (R. V.). — *J. Exp. Med.*, 1911, **14**, 256.
222. Larson (W. P.), Evans (R. D.) et Nelson (E.). — *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 1925, **22**, 194-196.

223. Larson (W. P.) et Halvorson (H. O.). — *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 1925, **22**, 550-552.
224. Larson (W. P.) et Nelson (E.). — *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 1942, **21**, 278.
225. Lecomte du Noüy (P.). — *J. Exp. Med.*, 1922, **36**, 115-134.
226. Lecomte du Noüy (P.). — *C. R. Soc. Biol.*, 1923, **89**, 1148.
227. Lecomte du Noüy (P.). — *Surface equilibra of biological and organic colloids*. New-York, 1926.
228. Lecomte du Noüy (P.). — *C. R. Soc. Biol.*, 1928, **99**, 1097.
229. Levene (P. A.) et Rolf (I. P.). — *J. Biol. Chem.*, 1927, **72**, 587.
230. Levin (B. S.) et Magat (I.). — *C. R. Soc. Biol.*, 1934, **115**, 1619-1620.
231. Li (C. H.). — *J. Biol. Chem.*, 1944, **155**, 45.
232. Liber (A.). — Contribution à l'étude des antiseptiques savons-sels biliaires. *Thèse Pharmacie*, Paris, 1941.
233. Liebermann (L.). — *Arch. f. ges. Physiol.*, 1893, **54**, 573.
234. Long et Gephart. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1908, **30**, 881, 1312.
235. Longsworth (L. G.) et Mc Innes (D. A.). — *J. Gen. Physiol.*, 1942, **25**, 507.
236. Lundgren (H. P.). — *Textile Research J.*, 1945, **15**, 335-353.
237. Lundgren (H. P.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 2854.
238. Lundgren (H. P.), Elam (D. W.) et O'Connell (R. A.). — *J. Biol. Chem.*, 1943, **149**, 183-193.
239. Lundgren (H. P.) et O'Connell (R. A.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1944, **36**, 370.
240. Mc Bain (J. W.). — *Act. Colloid Sci.*, 1942, **1**, 99.
241. Mc Bain (J. W.). — Solubilization and other factors in detergent action, *in Colloid Chemistry*, J. Alexander, Reinhol Publishing Corporation N. Y., 1944, **5**, 102-120.
242. Mc Bain (J. W.) et Brady (A. P.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 2072.
243. Mc Bain (J. W.), Lee, Merrill et O'Connor. — *Chem. Prod.* (London), 1941, **4**, 19.
244. Mc Bain (J. W.) et Merrill (R. C.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1942, **34**, 915.
245. Mc Bain (J. W.), Merrill (R. C.) et Vinograd. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 670.
246. Mc Calla (T. M.). — *J. Bact.*, 1940, **40**, 23-32.
247. Mc Cutcheon (J. W.). — *Chem. Ind.*, 1947, **61**, 811-824.
248. Mc Farlane (A. S.). — *Nature*, 1942, **149**, 439.
249. Mc Farlane (M. G.) et Knight (B. C. J. G.). — *Biochem. J.*, 1941, **35**, 884-902.
250. Machebœuf (M.). — Thèse de Doctorat ès Sciences, Paris, 1928. *Recherches sur les stérols, les lipides et les protéides du sérum et du plasma sanguins.*
251. Machebœuf (M.). — *Bull. Soc. Chim. Biol*, 1929, **11**, 268.
252. Machebœuf (M.). — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1929, **11** 485.
253. Machebœuf (M.). — XIIIe Congrès International de Physiologie de Boston, août 1929. — Sur l'état physicochimique de la lécithine et des esters de cholestérol dans le sérum sanguin.
254. Machebœuf (M.). — *Etat des lipides dans la matière vivante. Les*

cénapses et leur importance biologique, 1 vol., Hermann édit., Paris, 1937.
255. Machebœuf (M.). — *Exp. ann. Biochim. Med.*, 1945, **5**, 71-104.
256. Machebœuf (M.) et Delsal (J. L.). — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1942, **24**, 296.
257. Machebœuf (M.) et Delsal (J. L.). — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1943, **26**, 116.
258. Machebœuf (M.), Delsal (J. L.), Lépine (P.) et Giuntini (J.). — *Ann. Inst. Pasteur*, 1943, **69**, 321.
259. Machebœuf (M.) et Sandor (G.). — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1931, **13**, 745. — Voir aussi Machebœuf (M.). *C. R. Acad. Sci.*, 1931, **192**, 1413.
260. Machebœuf (M.) et Monnier. — *C. R. Soc. Biol.*, 1941, **135**, 1241.
261. Machebœuf (M.) et Sandor (G.). — *C. R. Acad. Sc.*, 1932, **194**, 1102.
262. Machebœuf (M.) et Sandor (G.). — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1932, **14**, 1168; *Arch. Intern. Physiol. et Physicoch. biol.*, 1932 et Congrès int.. Physiol, Rome, 1932, 63.
263. Machebœuf (M.) et Tayeau (F.). — *C. R. Acad. Sc.*, 1938, **206**, 860.
264. Machebœuf (M.) et Tayeau (F.). — *C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 1181.
265. Machebœuf (M.) et Tayeau (F.). — *C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 1184.
266. Machebœuf (M.) et Tayeau (F.). — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1941, **23**, 31.
267. Machebœuf (M.) et Tayeau (F.). — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1941, **23**, 49.
268. Machebœuf (M.) et Viscontini (M.). — *C. R. Acad. Sc.*, 1943, **217**, 305.
269. Machebœuf (M.) et Viscontini (M.). — *Ann. Inst. Past.*, 1945, **71**, 188.
270. Machebœuf (M.) et Viscontini (M.). — *Ann. Inst. Past.*, 1946, **72**, 631.
271. McMeekin (T. L.). — *Federation Proc.*, 1942, **1**, 125.
272. McMeekin (T. L.), Polis, Della Monica et Custer. — *Federation Proc.*, 1948, **7**, 172.
273. Madsen (Th.) et Noguchi (H.). — *Zentralbl. Bakt.*, 1905, **37**, 367.
274. Mante (J.) et Lupea (V.). — *Bull. Ac. Med. Roumanie*, 1939, **8**, 442.
275. Marfori (L.). — *Arch. Sc. Med.*, 1937, **63**, 161.
276. Marrack (J.) et Höllering. — *Brit. J. Exp. Path.*, 1938, **19**, 424.
277. Marrack (J.) et Smith (F. C.). — *Proc. Roy. Soc*, 1930, **106**, 1-19.
278. Marron (T. U.) et Moreland (F. B.). — *Enzymologia*, 1939, **6**, 225-228.
279. Massart, Peeters et Vanhouke. — *Experientia*, 1947, **3**, 494.
280. Matsumura (S.). — *Kolloid Z.*, 1923, **32**, 173.
281. Mayer (A.) et Terroine (E.). — *C. R. Soc. Biol.*, 1907, **62**, 317.
282. Mellander (O.). — *Biochem. Z.*, 1935, **277**, 305.
283. Merrill (R. C.) et Getty (R.). — *J. Phys. colloid chem.*, 1948, **52**, 774.
284. Michaelis (L.) et Davidsohn (H.). — *Biochem. Z.*, 1912, **47**, 59.
285. Miller (B. F.), Abrams (R.), Huber (D. A.) et Klein (M.). — *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 1943, **54**, 174-176.
286. Miller (B. F.), Baker (Z.), Harrison (R. W.). — *Proc. Exp. Biol. Med.*, 1939, **42**, 705-706.

287. Miller (B. F.), Muntz (J.) et Bradel (S.). — *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 1940, **45**, 104-108.
288. Miller (G. L.) et Anderson (K. J. I.). — *J. Biol. Chem.*, 1942, **144**, 475-486.
289. Miller (Z. B.), Lemon (H. M.) et Miller (B. F.). — *Federation Proc.*, 1942, **1**, 126.
290. Mirsky (A. E.) et Pollister (A. W.). — *J. Gen. Physiol.*, 1946, **30**, 117-148.
291. Mirsky (A. E.) et Pollister (A. W.). — *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 1942, **28**, 344.
292. Mœwus (F.). — *Biol. Zbl.*, 1940, **60**, 143.
293. Mœwus (F.). — *Der Erbartz*, 1941, **9**, 145.
294. Moore (D. B.), Pierson (P. S.), Hanger (F. M.) et Moore (D. H.). — *J. Clin. Invest.*, 1945, **24**, 292.
295. Nedzvetsky (S. V.). — *Biokhimiia*, 1947, **12**, 314.
296. Neter (E.). — *Science*, 1942, **96**, 209-210.
297. Neter (E.). — *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 1942, **51**, 254-256.
298. Neter (E.). — *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 1942, **51**, 256-258.
299. Neufeld (F.). — *Zeitschr. Hyg.*, 1900, **34**, 454.
300. Neurath (H.), Cooper (G. R.) et Erickson (J. O.). — *J. Biol. Chem.*, 1941, **138**, 411-436.
301. Neurath (H.) et Greenstein (J. P.). — *Ann. Rev. Biochem.*, 1944, **13**, 117.
302. Neurath (H.), Greenstein (J. P.), Putnam (F. W.) et Erickson (J. O.). — *Chem. Rev.*, 1944, **34**, 157.
303. Neurath (H.) et Putnam (F. W.). — *J. Biol. Chem.*, 1945, **160**, 397-408.
304. Nicolle (M.) et Adil Bey. — *Ann. Inst. Past.*, 1907, **21**, 20.
305. Niederl (J. B.) et Weingarten (H.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 3534.
306. Ordal (E. J.) et Borg (A. F.). — *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 1942, **50**, 332-336.
307. Palmer (K. J.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 692.
308. Palmer (K. J.). — *J. Phys. Chem.*, 1944, **48**, 12-21.
309. Palmer (K. J.) et Galvin (J. A.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 2187-2190.
310. Panijel (J.). — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1948, **30**, 116.
311. Panijel (J.). — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1948, **30**, 336.
312. Pankhurst (K. G. A.). — *Trans. Faraday Soc.* ; Congrès de Bordeaux, 1947 : Formation de complexes entre la gélatine et les arylsulfates de sodium.
313. Pankhurst (K. G. A.) et Smith (R. C. M.). — *Trans. Faraday Soc.*, 1944, **40**, 565-571.
314. Pankhurst (K. G. A.) et Smith (R. C. M.). — *Trans. Faraday Soc.*, 1945, **41**, 630.
315. Pappanheimer (A. M.). — *J. Exp. Med.*, 1940, **71**, 263.
316. Parpart (A. K.) et Dziemian (A. J.). — *Cold Spring Harbour Symp.*, 1940, **8**, 17.
317. Partington (J. R.). — *J. Chem. Soc.*, 1911, **99**, 313.
318. Peck (R. L.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 487-490.

319. Ffankuch (E.) et Kausche (G. A.). — *Biochem. Z.*, 1942, **312**, 72-77.
320. Piettre (M.). — *Biochimie des protéines. Des protéines humorales au protoplasma par la méthode à l'acétone aux basses températures.* Baillière, éd. Paris, 1937.
321. Polonovski (J.). — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1943, **25**, 44-54.
322. Polonovski (J.). — *C. R. Soc. Biol.*, 1946, **140**, 19-21.
323. Polonovski (J.) et Cotoni (L.). — *Ann. Inst. Past.*, 1947, **73**, 1155.
324. Polonovski (J.) et Machebœuf (M.). — *Ann. Inst. Past.*, 1947, **73**, 980.
325. Polonovski (J.) et Machebœuf (M.). — *Ann. Inst. Past.*, 1948, **74**, 196.
326. Polonovski (J.) et Machebœuf (M.). — *Ann. Inst. Past.*, 1948, **74**, 203.
327. Polonovski (M.), Baudu (L.) et Neuzil (E.). — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1947, **29**, 958-67.
328. Polonovski (M.), Neuzil (E.), Baudu (L.) et Polonovski (J.). — *C. R. Soc. Biol.*, 1947, **141**, 460-462.
329. Ponder (E.). — The mammalian red cell and the properties of hæmolytic systems. 1934. *Protaplasma Monographien*, Berlin, Gebr-Borntræger.
330. Ponder (E.). — *J. Gen. Physiol.*, 1943, **27**, 1 ; 483.
331. Ponder (E.). — *J. Gen. Physiol.*, 1946, **30**, 15-23.
332. Powney (J.) et Addison (C. C.). — *Trans. Faraday Soc.*, 1937, **33**, 1253-1260.
333. Preston (W. C.). — *J. Phys. Colloid Chem.*, 1948, **52**, 84.
334. Price (D.). — *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1946, **46**, 407-426.
335. Prigge (R.). — *Klin. Wochschr.*, 1940, **19**, 1273-1276.
336. Putnam (F. W.). — *Adv. in Protein Chem.*, 1948, **4**, 78-122.
337. Putnam (F. W.) et Neurath (H.). — *J. Biol. Chem.*, 1943, **150**, 263-264,
338. Putnam (F. W.) et Neurath (H.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**. 692-697.
339. Putnam (F. W.) et Neurath (H.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 1992.
340. Putnam (F. W.) et Neurath (H.). — *J. Biol. Chem.*, 1945, **159**, 195-209.
341. Quisno (R. A.) et Foter (M. J.). — *J. Bact.*, 1946, **52**, 111-117.
342. Quisno (R. A.), Gibby (I. W.) et Foter (M. J.). — *Am. J. Pharm.*, 1946, **118**, 320-323.
343. Rahn (O). — *Milk Plant Monthly*, 1945, [12], **34**, 24-26.
344 Rahn (O.). — *J. Am. Pharm. Assoc.*, 1947.
345. Rahn (O.). — *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 1946, **62**, 2-4.
346. Rahn (O.) et Van Eseltine (W. P.). — *Ann. Rev. Microbiol.*, 1947, **1**, 173-192.
347. Ralston (A. W.). — *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1946, **46**, 351-370.
348. Ramon (G.). — *C. R. Soc. Biol.*, 1922, **86**, 711.
349. Ransom (F.). — *Deutsch. med. Wochensch.*, 1901, **27**, 194.
350. Rawlins (A. L.), Sweet (L. A.) et Joslyn (D. A.). — *J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed.*, 1943, **32**, 11-16.
351. Renshaw (R. R.) et Hotchkiss (H. T.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 2698.
352. Reychler. — *J. Chem. Soc.*, 1913, **104**, abst **1**, 995.

353. Rice (R. G.), Ballou (G. A.), Boyer (P. D.), Luck (J. M.) et Lum (F. G.). — *J. Biol. Chem.*, 1945, **158**, 609.
354. Ripert (J.) et Sisley (J. P.). — *Corps gras*, 1943, **2**, 41.
355. Ripert (J.) et Sisley (J. P.). — *Corps gras*, 1946, **2**, 41.
356. Roberts (M. H.) et Rahn (O.). — *J. Bact.*, 1946, **52**, 639-644.
357. Roy (A. C.) et Biwas (H. K.). — *Indian J. Med. Res.*, 1943, **31**, 225-230.
358. Ruska (H.). — *Deut. med. Wochsch.*, 1941, **67**, 281.
359. Saias (E.). — Contribution à l'étude des associations lipoprotéidiques en couches moléculaires à la surface de solutions aqueuses. *Thèse de Doctorat en Pharmacie*. Paris, 1942.
360. Saias (E.). — *C. R. Ac. Sc.*, 1942, **214**, 393.
361. Saias (E.). — *J. Chim. Phys.*, 1943, **40**, 113.
362. Scatchard (G.), Batchelder (A. C.) et Brown (A.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 2320.
363. Schader (E.) in Jerchel (D.). — *Habilitationsschrift*. Heidelberger, 1945 et Fiat. *Rev. German Sci.*, 1939-1946 ; *Bioch.*, 1947, **1**, 59-65.
364. Schmidt (K. H.). — *Z. Physiol. Chem.*, 1943, **277**, 117.
365. Schmidt (S.). — *Biochem. Z.*, 1932, **256**, 158-189.
366. Schmidt (S.). — *C. R. Soc. Biol.*, 1931, **108**, 536-537.
367. Schulman (J. H.). — *Trans. Faraday Soc.*, 1937, **33**, 1116.
368. Schulman (J. H.). — *Physical and Physicochemical studies of Cells* dans *Cytology and Cell Physiology*. G. Bourne, Oxford, 1942-1946, 60.
369. Schulman (J. H.) et Rideal (E. K.). — *Proc. Roy. Soc. London B*, 1937, **122**, 29-43.
370. Schulman (J. H.) et Rideal (E. K.). — *Nature*, 1939, **144**, 100.
371. Schwert (G. W.), Putnam (F. W.) et Briggs (D. R.). — *Arch. Biochem.*, 1944, **4**, 371.
372. Sevag (M. G) et Ross (O. A.). — *J. Bact.*, 1944, **48**, 677-682.
373. Shelton (R. S.), Von Campen (M. G.) et Nisonger (L. L.). — *J. Am. Chem. Soc. Boston Meeting Amer. Chem. Soc.*, sept. 1939, 11-15.
374. Shelton (R. S.), Van Campen (M. G.), Tilford (C. H.), Lang (H. C.), Nisonger (L.), Bandelin (F. J.) et Rubenkœnig (H. L.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 753-755.
375. Shelton (R. S.), Van Campen (M. G.), Tilford (C. H.), Lang (H. C.), Nisonger (L.), Bandelin (F. J.) et Rubenkœnig (H. L.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 755-757.
376. Shelton (R. S.), Van Campen (M. G.), Tilford (C. H.), Lang (H. C.), Nisonger (L.), Bandelin (F. J.) et Rubenkœnig (H. L.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 757-759.
377. Shepard (E. R.) et Shonle (H. A.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2269-2270.
378. Shoch (D.) et Fogelson (S. J.). — *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 1942, **50**, 304.
379. Singher (H. O.). — Thesis 1942. Harvard University in Putnam (F. W.). — *Adv. Protein Chem.*, 1948, [79], **4**, 96.
380. Sisley (J. P.). — *Ind. des Corps Gras*, 1945, **1**, 7.
381. Smith (E. L.). — *Science*, 1940, **91**, 199.

382. Smith (E. L.). — *J. Gen. Physiol.*, 1941, **24**, 565 et 583.
383. Smith (E. L.) et Pickels (E. G.). — *J. Gen. Physiol.*, 1941, **24**, 753.
384. Smith (W.). — *J. Path. Bact.*, 1939, **48**, 557-571.
385. Spira (G.). — Communic. personnelle inéd.
386. Sreenivasaya (M.) et Pirie (N. W.). — *Biochem. J.*, 1938, **32**, 1707-1710.
387. Stacey et Webb. — *Proc. Roy. Soc. B*, 1947, **143**, 532.
388. Steinhardt (J.). — *J. Biol. Chem.*, 1941, **141**, 295.
389. Steinhardt (J.) et Fugitt (C. H.). — *J. Research. Natl. Bur. Standards*, 1942, **29**, 315.
390. Stock (C. C.) et Francis (T.). — *J. Exptl. Med.*, 1940, **71**, 661-681.
391. Stock (C. C.) et Francis (T.). — *J. Immunol.*, 1943, **47**, 303-308.
392. Stock (C. C.) et Francis (T.). — *J. Exptl. Med.*, 1943, **77**, 323-336.
393. Tasman et Brandwijk. — *J. Infect. Dis.*, 1939, **65**, 73.
394. Tayeau (F.). — Recherches sur la nature, la stabilité et le rôle biologique des liaisons unissant les lipides et les protéides dans le sérum sanguin. *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Bordeaux, 1939.
395. Tayeau (F.). — *C. R. Soc. Biol.*, 1939, **130**, 1027.
396. Tayeau (F.). — *C. R. Soc. Biol.*, 1939, **130**, 1029.
397. Tayeau (F.). — *Le lait*, 1940, **20**, 129.
398. Tayeau (F.). — *C. R. Ac. Sc.*, 1941, **212**, 575.
399. Tayeau (F.). — *C. R. Soc. Biol.*, 1943, **137**, 240.
400. Tayeau (F.). — *C. R. Soc. Biol.*, 1943, **137**, 239.
401. Tayeau (F.). — *Protéides et lipides dans le sérum sanguin*. Drouillard, Bordeaux, 1944.
402. Tayeau (F.). — *C. R. Soc. Biol.*, 1944, **138**, 700.
403. Tayeau (F.) et Rolland (R.). — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1947, **29**, 107-110.
404. Tilley (F. W.) et Schaffer (J. M.). — *J. Bact.*, 1928, **16**, 279-285.
405. Tompsett (S. L.). — *Biochem. J.*, 1930, **24**, 1148-1163.
406. Turner (M. E.) et Gibson (R. B.). — *J. Clin. Invest.*, 1932, **11**, 735.
407. Tustanovski (A. A.). — *Biokhimiia*, 1947, **12**, 285.
408. Valette (G.). — *J. Pharm. Chim.*, 1936, **43**, 408.
409. Valette (G.). — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1937, **19**, 1676.
410. Valette (G.) et Cavier (R.). — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1938, **20**, 1256.
411. Valko (E. I.). — *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1946, **46**, 451-478.
412. Valko (E. I.) et Dubois (A. S.). — *J. Bact.*, 1944, **47**, 15-25.
413. Valko (E. I.) et Dubois (A. S.). — *J. Bact.*, 1945, **50**, 481-490.
414. Velluz (L.). — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1927, **9**, 483.
415. Velluz (L.) et Bouchara (E.). — *C. R. Soc. Biol.* 1931, **106**, 1131.
416. Vincent (H.). — *C. R. Acad. Sci.*, 1926, **182**, 1307-1310.
417. Vivino (A. E.) et Koppanyi (T.). — *J. Am. Pharm.*, A 1946, **35**, 169-173.
418. Voigt (R.) et Wagner-Jauregg (Th.). — *Arb. Staats Inst. exp. Therap.* Georg Speyer Haus, Frankfurt a. M., 1940, **39**, 25.
419. Wainio (W. W.), Cooperstein (S. J.), Kollen (S.) et Eichel (B.). — *J. Biol. Chem.*, 1948, **173**, 145-152.
420. Wallenfels (K.). — *Oesterr. Chem. Ztg.*, 1940, **19-20**, 8.

421. Walch (H.) et Brewer (C. M.). — *J. Immunol.*, 1942, **43**, 25-30.
422. Westphal (O.). — *Ber. chem. Ges.*, 1941, **74** B, 1365-1372.
423. Westphal (O.) et Jerchel (D.). — *Kolloid Z.*, 1942, **101**, 213-220.
424. White (C. P.). — *The Med. chronicle*, 1907-1908, **14**, 403.
425. White (C. P.). — *J. Physiol.*, 1908, **38**, VI.
426. Wilbrandt (W.). — *Arch. Ges. Physiol.* (*Pflügers*), 1941, **245**, 22-52.
427. Wilbrandt (W.). — *Helv. Physiol. Pharmacol. Acta*, 1943, **1**, C 80, C 81.
428. Winkler (K. C). — *Thesis Leiden*, 1938.
429. Wohlgemuth (J.). — *Biochem. Z.*, 1909, **21**, 417.
430. Wolff (E. H.) et Frankenthal (K.). — *Krankheitforsch.*, 1925, **1**, 445.
431. Woodruff (E. H.), Aspergreen (B. D.) et Mantele (F.). — 104th. Meeting, Am. Chem. Soc. Buffalo N. Y., 7-11 sept. 1942.
432. Wright (K. A.), Abbott (A. D.), Sivertz (V.) et Tartar (H. V.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 549-554.
433. Wunderly (C.). — *Helv. chem. Acta*, 1942, **25**, 498.
434. Young (C. B. F.) et Coons (K. W.). — *Surface active agents*. Chemical. Pub. Co Brooklyn, N. Y., 1945.
435. Zeldis (L. J.), Alling (E. L.), McCoord (A. B.) et Kulka (J. P.). — *J. Exp. Med.*, 1945, **82**, 411-430.

LIVRE NOUVEAU

Eléments de physique moderne théorique : I. Mécanique ondulatoire, par Georges Guinier, Préface de Louis de Broglie, 1 volume broché, 159 pages, Paris, Bordas, 1949.

L'auteur expose les principes et les résultats essentiels de la physique quantique et notamment de la mécaniqne ondulatoire. Le livre est destiné en principe aux étudiants, pour lesquels il doit constituer une initiation au traitement plus approfondi des délicats problèmes de la physique quantique. Il sera non moins précieux aux chimistes qui, sachant toute l'étendue des services rendus à la chimie par la mécanique ondulatoire, aimeront à retrouver précisées les bases exactes sur lesquelles elle repose et définies avec rigueur des notions qui leur sont devenues familières.

Les théories sont développées avec beaucoup de clarté et « l'un des principaux mérites du livre est d'avoir fait une large place aux applications de la mécanique ondulatoire et à la prévision qu'elle permet de nombreux faits observables », comme l'écrit dans une élogieuse préface M. Louis de Broglie, qui ajoute : « Dans tous les chapitres les formules sont développées très complètement en vue des comparaisons expérimentales possibles et les calculs ont toujours été poussés jusqu'aux applications numériques. C'est là une manière de procéder qui, en rendant l'exposé plus concret, contribuera certainement à mieux montrer au lecteur le sens et la valeur des théories nouvelles et à lui prouver qu'elles ne sont pas de purs jeux d'esprit, mais bien au contraire de puissantes méthodes conformes à la réalité physique et susceptibles de guider la recherche expérimentale dans le domaine atomique et d'interpréter ses résultats ».

Le premier chapitre, intitulé « Ondes et corpuscules », débute par le rappel de quelques notions de relativité restreinte et des caractéristiques de quelques particules fondamentales; puis il est traité des ondes de Louis de Broglie, montré en quoi elles diffèrent des ondes lumineuses, comment leur existence a été confirmée par les expériences de diffraction des électrons, puis de diffraction des protons, des atomes et des molécules, et de réflexion sélective des neutrons ; cette première partie s'achève sur l'annihilation des électrons et la matérialisation de l'énergie.

Le deuxième chapitre est consacré à la mécanique ondulatoire de Schrödinger; les bases de l'équation de Schrödinger sont rappelées, avec des exemples d'intégration concernant les rotateurs ou les oscillateurs. Les chimistes trouveront particulièrement intérêt aux développements sur l'atome d'hydrogène et les atomes hydrogénoïdes ; de nombreuses courbes donnent les probabilités de répartition d'électrons *s*, *p*, *d* ou *f*. Il est précisé aussi en quoi consiste le passage des particules à travers les barrières de potentiel.

Les principes de la mécanique ondulatoire constituent l'objet du troisième chapitre, principe de correspondance de Bohr, principe d'incertitude de Heisenberg, principe d'indiscernabilité des particules de même nature physique. Il est précisé comment se présente en mécanique ondulatoire le problème des moments cinétiques et il est enfin question du spin et du principe d'exclusion de Pauli.

Guy Emschwiller.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1950, 3e TRIMESTRE. N° D'ORDRE 1101, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566), LAVAL, N° 2202. — 9-1950.

SEMICARBAZONES DE LA NOPINONE (DE L'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE DE BORDEAUX)

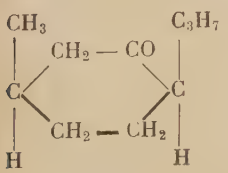
Par Marcel DELÉPINE et Marius BADOCHE

(11 Mai 1950)

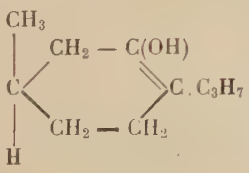
Nous avons montré catégoriquement par l'étude des semicarbazones des pinocamphones [1] [4], des menthones [2] [4], de la carvone [3], des acides pinoniques [4] [5], combien l'activité optique de ces substances et les variations qu'elle peut subir, notamment en milieu acétique, sont d'un puissant secours pour révéler l'existence d'isomères que l'emploi méthodique de solvants permet ensuite d'isoler. Les points de fusion généralement invoqués comme caractéristiques seraient impuissants pour les discriminations que nous avons établies.

Nous allons en donner un nouvel exemple avec les semicarbazones de la nopinone. Auparavant, rappelons que les cas étudiés ci-dessus sont assez disparates, quant aux isoméries de leurs générateurs.

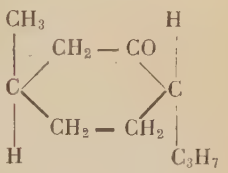
Les pinocamphones, les menthones, les acides pinoniques, en raison de leur CO voisin d'un atome de carbone hydrogéné asymétrique, peuvent subir une énolisation dont le retour à la fonction cétonique est susceptible de conduire à deux cétones. Ainsi, la menthone existe sous la forme lévogyre (naturelle), et sous la forme isomenthone dextrogyre, par suite de l'énol commun (III) (sans qu'on ait encore pu décider entre les formules (I) et (II) pour l'une ou l'autre) :



(I)



(III)



(II)

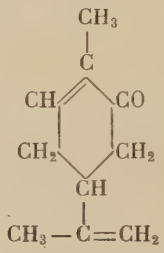
(1) M. Delépine et M. Badoche, *Ann. de Chim.*, 1948 [12], 3, 573, 585, 591.
(2) M. Badoche, *Ann. de Chim.*, 1949 [12], 4, 449.
(3) M. Badoche, *Bull. Soc. Chim.*, 1949 [5], 16, 706.
(4) M. Delépine et M. Badoche, *C. R.*, 1949, 228, 19.
(5) M. Delépine et M. Badoche, *Ann. de Chim.*, 1950 [12], 5, 153.

cation périodique bimestrielle.

Des schémas analogues s'appliqueraient aux deux autres cétones. On peut donc s'attendre au moins à deux semicarbazones. En théorie, chacune des cétones pourrait donner deux semicarbazones, dites *syn* et *anti*, mais on ne les trouve pas nécessairement, soit qu'elles n'existent pas, soit que leur isomérisation soit extrêmement rapide.

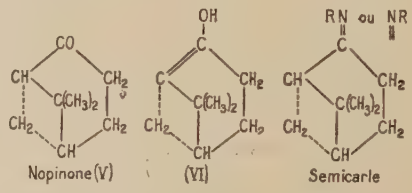
Nos expériences avaient abouti aux résultats suivants. *Trans*-pinocamphone, deux semicarbazones (*syn* et *anti*) ; *cis*-pinocamphone, une seule ; menthone et isomenthone, acides *cis* et *trans*-pinoniques, chacun une seule.

Avec la carvone de formule IV dont le CO n'est pas voisin d'un carbone asymétrique, il n'y a de possibles que les isomères dits *syn* et *anti* ; Badoche (3) a bien trouvé deux substances à points de fusion différents, mais ce sont simplement deux états dimorphes ; le pouvoir rotatoire est identique pour les deux.



(IV) Carvone

La nopinone V est d'un autre type encore. Si elle subissait une énolisation du côté du noyau tétraméthylénique, le schéma VI ne pourrait que la reproduire telle quelle, car les chaînons de ce noyau ne sauraient permuter :



Nopinone (V) (VI) Semicarle

Mais elle est susceptible d'engendrer deux semicarbazones, *syn* et *anti*, suivant que le résidu R, — NH.CO.NH_2, sera orienté du côté de la charnière > CH — du haut, ou du côté — CH_2.CH_2 — (Dans ces figures, — CO.CH_2.CH_2 — est dans le plan du papier avec les charnières CH ; — $C(CH_3)_2$ — est en avant et — CH_2 — en arrière).

Il va de soi que, sitôt découverte, la nopinone eut sa semicarbazone. Baeyer (6) la décrivit comme fusible à 188°, ainsi que plusieurs auteurs postérieurs ; toutefois, Harries et von Splawa-Neyman (7)

(6) A. Baeyer, *Ber. d. chem Ges.*, 1896, 29, 1923.
(7) C. Harries et H. von Splawa-Neyman, *Zentrabl.*, 1916, 2, 994.

indiquèrent 167° ; nous verrons que c'est un produit solvaté. Au premier abord, le point de fusion 188° parut très proche de celui de notre première préparation brute, soit 182°-183°, mais d'autres préparations ne furent pas tout à fait identiques et, effectivement, les recristallisations méthodiques conduisirent à deux semi-carbazones fort différentes quant au pouvoir rotatoire, à la solubilité et enfin par leur comportement vis-à-vis de l'acide acétique.

Nous indiquerons, dès maintenant, quelques données numériques importantes de ces deux semicarbazones. Nous avons appelé α la première qui s'est séparée, parce que moins soluble, et β, l'autre.

		$[\alpha]_D$		Solub. à 20° o/o	
	P. F.	$CH_3.OH$ (3 o o)	CH_3CO_2H 2,6 o/o	Méthanol	Ether
	—	—	—	—	—
Isomère α.	197°	+ 76°	+ 115°	4,3	Peu sol.
Isomère β.	183°	+ 25°	+ 31°	7,5	Assez sol.

Quelle est celle dont le résidu $— NH.CO.NH_2$ est orienté vers le CH, ou à l'opposé ? Nous n'en savons rien, mais l'existence formelle de deux isomères nous a paru devoir être signalée, puisque H. Gilman ([8]) dans son *Organic Chemistry* mentionne que si les cas d'isomérie *syn* et *anti* des oximes sont relativement fréquents, il n'en est pas de même pour les semicarbazones.

Partie expérimentale.

Le point de départ fut du nopinène retiré de l'essence de Bordeaux. Cet hydrocarbure oxydé selon Dupont ([9]) a donné du nopinate de sodium.

Pour le changer en nopinone, on peut suivre le procédé de Wallach ([10]), oxydation du nopinate par le permanganate en milieu acide, ou celui de Baeyer, oxydation de l'acide par le bioxyde de plomb ([6]).

Nous avons obtenu dans les deux cas des produits identiques et conformes à ceux de nos devanciers (voir Beilstein). Notre nopinone avait :

$$[\alpha]_D = + 18^{0}5 \text{ sans solvant} ; + 36^{0} \text{ (alcool, } c = 0,1) \\ + 44^{0} \text{ (acide acétique, } c = 0,1) ; n_D^{19} = 1,4787.$$

Nous avons vérifié que la solution acétique ne bougeait pratiquement pas en 12 jours à la température ordinaire.

([8]) H. Gilman, *Organic Chemistry*, 1945, **1**, 473.
([9]) G. Dupont, *Bull. Institut du pin*, 1929, 65, 269.
([10]) O. Wallach, *Ann. der Chem.*, 1907, 356, 227.

Semicarbazone brute $C_{10}H_{17}ON_3$. — Les échantillons qui ont servi ont été préparés à la façon ordinaire. On verra plus loin comment on pourrait la modifier, à la lumière des faits acquis au cours de l'étude de la stabilité.

A une solution de nopinone (11 g.) dans l'éthanol (24 cm³), on ajoute une solution aqueuse saturée de chlorhydrate de semicarbazide (12 g.) et d'acétate de sodium (10 g.). Il y a précipitation immédiate; on essore après 2 jours; récolte 15,1 g., soit un rendement de 97 o/o. P. F. 182°-183°; $[\alpha]_D = +51°$ dans le méthanol à 2 o/o; ce pouvoir rotatoire correspond sensiblement à un mélange à parties égales des deux isomères.

L'éther qui dissout environ 10 fois plus d'isomère β que d'α permet un premier dégrossissement que l'on achève par des cristallisations dans le benzène. Pour cela on traite à chaud 1 g. de produit brut par 100 cm³ d'éther et laisse refroidir quelques heures; on essore en lavant à l'éther; il reste 55 à 60 o/o de produit non dissous.

Isomère α. — L'insoluble est dissous à raison de 1 g. dans 60 cm³ de benzène chaud; les cristaux déposés sont repris plusieurs fois de la même façon; ils se présentent en lamelles incolores, F. 197°-198°. Leur composition a été vérifiée :

Tr. o/o : C, 61,8; H, 8,7; N, 22,0. — Calc. pour $C_{10}H_{17}ON_3$: C, 61,5; H, 8,8; N, 21,5.

Autres constantes. — Solubilités à 20° o/o : 4,3 dans le méthanol; 0,15 dans le benzène; très faible dans l'éther.

$[\alpha]_D = +76°$ dans le méthanol ($c = 0{,}032$); $+72°$ dans l'éthanol ($c = 0{,}037$).

La solution acétique à 26 o/o a donné des pouvoirs rotatoires *rapidement décroissants*, ainsi que le montrent les chiffres suivants pour $[\alpha]_D$:

Après	7-8	minutes	+103°	après	145	minutes	+42°5
»	15	»	103°	»	325	»	36°
»	55	»	64°	»	1 440	»	36°
»	85	»	51°	»	2 880	»	36°

En construisant une courbe ou en faisant des calculs pour une réaction monomoléculaire avec K = 0,021 par minute, on trouve que la valeur d'origine est voisine de 115°; que la demi-modification est atteinte après 33 minutes et qu'ainsi, pratiquement, l'équilibre l'est en moins de 6 heures.

Il était intéressant de voir ce qu'était devenue la semicarbazone. A cet effet, on a distillé la solution acétique sous pression réduite en ne dépassant pas 25°. On a retrouvé une semicarbazone ayant $[\alpha]_D = +22°$ dans le méthanol ($c = 0{,}03$) après une seule recristallisation. Cette

valeur, bien qu'un peu faible, indique bien que l'on était en présence de l'isomère β, qui, pur, a $[\alpha]_D = +25^\circ$ dans le même solvant.

La mutarotation s'effectue aussi dans l'alcool méthylique additionné d'acide acétique. Avec 2 o/o de cet acide, le pouvoir rotatoire de 78° (à la première lecture) tombe à 31° en 48 heures. Il en résulte que la préparation si classique à l'acétate de sodium et au chlorhydrate de semicarbazide qui, en somme, se fait en présence d'acide acétique ne donne pas le corps pur, si la semicarbazone cherchée est sensible aux acides ; en outre, si faute d'un lavage parfait, la semicarbazone a retenu de petites quantités d'acide acétique, les cristallisations dans le méthanol (ou un autre solvant) s'en ressentiront. Nous dirons, plus loin, un mot des expériences que ces réflexions ont suggérées.

Isomère β. — Il se trouve dans l'éther qui a servi à épuiser la semicarbazone brute (et dans les eaux-mères de cristallisations de l'isomère α).

La solution éthérée évaporée à sec laisse des cristaux fusibles à 179° avec $[\alpha]_D = +27^\circ 5$ dans le méthanol. On les purifie par recristallisations dans 30 cm^3 de benzène bouillant par gramme, en ayant soin de séparer les cristaux dès que le liquide est froid, pour éviter un réensemencement de l'isomère α.

On obtient ainsi l'isomère β sous forme d'aiguilles transparentes souvent groupées en touffes. Ces aiguilles, fusibles à 167°, correspondent à la semicarbazone de Harries et von Splawa-Neyman ([7]); mais ne sont pas la semicarbazone même. Elles contiennent du benzène qui ne part complètement qu'à 120° sous pression réduite pendant 15 minutes. Un produit séché sur SO_4H_2 dans le vide a encore perdu 9 o/o de benzène au chauffage, comme s'il en contenait encore près d'un tiers de molécule.

Privé de benzène, l'isomère β fond à 183°-184° ; sa composition a été vérifiée.

Tr. o/o : C, 61,6 ; H, 8,8 ; N, 21,4. — Calc. pour $C_{10}H_{17}ON_3$: C, 61,5 ; H, 8,8 ; N, 21,5.

Autres constantes. — Solubilités à 19° o/o : 7,5 dans le méthanol ; 0,35 dans le benzène.

$[\alpha]_D = +25^\circ$ dans le méthanol ($c = 0{,}037$), et l'éthanol ($c = 0{,}017$).

La solution acétique à 3 o/o donne $[\alpha]_D = +31^\circ$ pour tendre après 24 heures à 36°, arrivant donc à l'équilibre obtenu avec l'isomère α.

Pris au pied de la lettre, ces équilibres correspondent à 94 o/o de β et 6 o/o d'α. En fait, un tel mélange dans l'acide acétique a conduit à un pouvoir rotatoire de + 36° qui n'a pas varié pendant les 48 heures suivantes.

Nous avons néanmoins tenu à voir si, réellement, la solution acétique de l'isomère β donne de l'isomère α. En vertu de la petite quan-

tité de ce dernier à trouver, l'expérience pouvait être difficile. Nous l'avons conduite de la façon suivante. Nous avons préparé une solution acétique d'isomère β à 20 o/o ; après 40 heures l'addition de 2 volumes d'eau, suivie d'une neutralisation prudente avec de la soude, a fait déposer 98 o/o de la semicarbazone primitive avec $[\alpha]_D = 36°$ dans l'acide acétique ($c = 0{,}03$) et F. 182°. Pour vérifier que cette valeur de + 36° correspond effectivement à la présence d'isomère α, on a dissous cette semicarbazone dans 100 p. de benzène bouillant; en raison de la prépondérance de l'isomère β (16 fois plus que d'α) on a récolté 72 o/o d'un produit ayant $(\alpha)_D = + 32°$ en solution acétique, donc très riche en isomère β (en vérifiant d'ailleurs la remontée à + 36°). Le benzène résiduel, concentré, a déposé 26 o/o d'une semicarbazone, F. 180°, avec $[\alpha]_D = + 45°$. Celle-ci, dans l'acide acétique, a donné $[\alpha]_D = + 36°$ en quelques heures. Sans avoir eu l'isomère α pur, on peut affirmer qu'il y en avait.

Hydrolyse des semicarbazones

Avant d'hydrolyser nos semicarbazones par l'acide chlorhydrique normal dans un courant de vapeur d'eau, nous avons examiné si la nopinone même n'était pas altérée ; l'opération dure 15 minutes, nous avons constaté que le pouvoir rotatoire initial baissait d'environ 5 o/o. Ce résultat était à prévoir, Baeyer [6] et Wallach [10] ayant montré que la nopinone se transformait en isopropylcyclohexénone par les acides.

Semicarbazone α. — Pour la décomposer, il suffit de la soumettre en présence de 20 cm³ d'acide chlorhydrique normal par gramme à un entraînement par la vapeur d'eau, pendant 15 à 20 minutes. Le distillat salé, extrait à l'éther à trois reprises, donne finalement sous vide 82 o/o de liquide Eb_{11} 82°5, avec $[\alpha]_D = + 17°8$, de 4 o/o plus faible que celui de la nopinone initiale. Cette nopinone changée en semicarbazone conduit aux deux isomères α et β, avec α prédominant, etc.

Semicarbazone β. — La cétone récupérée après un traitement semblable au précédent, avait $[\alpha]_D = + 16°7$; même observation pour les semicarbazones qu'elle a fournies. Avec vérification dans les deux cas que le pouvoir rotatoire, en milieu acétique, revenait à + 35° après 6 heures (au lieu de 36°).

Les deux semicarbazones appartiennent donc à une même nopinone qu'elles redonnent par hydrolyse, abstraction faite d'une petite altération due à l'action de l'acide chlorhydrique.

Modifications de la préparation de la semicarbazone brute. — Etant donnée l'isomérisation rapide de l'isomère α par l'acide acétique, on conçoit que la préparation courante indiquée plus haut pour la semicarbazone brute ne la fournisse pas pure. D'après les proportions employées, l'acide chlorhydrique du chlorhydrate de semicarbazide était susceptible de libérer 1,3 mol. d'acide acétique de l'acétate de sodium pour une de semicarbazone à venir.

Nous avons fait une première expérience en employant du carbonate acide de sodium au lieu d'acétate, en quantité plus que suffisante pour saturer l'acide chlorhydrique La précipitation est lente et fort incomplète ; après 9 jours, elle n'atteint que 29 o/o de la théorie, mais c'est presque l'isomère α pur : F. 196°-197° ; $[\alpha]_D = 93°4$ dans l'acide acétique après 5 minutes. L'eau-mère (hydroalcoolique) étendue d'eau donne encore 11 o/o de cristaux ayant $[\alpha]_D = +48°$ (dans l'acide acétique), donc contenant encore passablement d'isomère α.

Bien qu'imparfaits, ces résultats montrent bien que c'est l'isomère α qui se forme d'abord ; mais sa quantité est faible.

Instruits par les résultats précédents, nous avons pensé que l'acidité du milieu était favorable pour le rendement et nous avons procédé à l'expérience suivante, de façon qu'il y ait toutefois beaucoup moins d'acide acétique que dans la préparation primitive.

On a préparé une solution hydroalcoolique contenant 1 g. de nopinone, 1 g. de chlorhydrate de semicarbazide, 0,8 g. de CO_3HNa (en filtrant pour séparer le chlorure de sodium et l'excès de CO_3HNa) ; c'est, en somme, à ce moment, une solution de semicarbazide carbonatée et de nopinone. On a ajouté 0,06 g. d'acide acétique (soit 0,14 mol. pour une de nopinone, ou 10 fois moins que dans la préparation originelle). La précipitation ne fut pas immédiate, mais en 24 heures, elle donna 1,2 g. d'une semicarbazone ayant $[\alpha]_D = +58°$ dans le méthanol, ce qui correspond à 64 o/o d'isomère α. L'eau-mère additionnée d'une nouvelle dose d'acide acétique a fourni 0,14 g. d'une semicarbazone $[\alpha]_D = +45°$ dans le méthanol, contenant 39 o/o d'isomère α. Rendement total : 95 o/o de la théorie.

Ces observations supplémentaires, exécutées après le travail fondamental, montrent que des détails peu importants sont susceptibles de modifier les proportions d'isomères et les rendements.

Conclusions. — La nopinone dextrogyre, issue du nopinène de l'essence des Landes du *Pinus maritima*, fournit deux semicarbazones isomères du type dit *syn* et *anti* (qui n'a plus de sens ici).

Notre méthode de travail les différencie catégoriquement par leurs points de fusion, leurs solubilités, leurs pouvoirs rotatoires et leurs mutarotations. Leur hydrolyse redonne la nopinone initiale.

L'une et l'autre sont instables dans l'acide acétique ; il y a un équilibre constitué par 94 o/o de l'isomère que nous avons appelé β et 6 o/o d'isomère α. Il est à remarquer que dans les préparations, l'isomère α, bien que transformable presque entièrement en β, se forme cependant en quantité importante et d'autant plus (relativement) que le milieu est moins acide. Si cet isomère s'était présenté dans les proportions de l'équilibre, il aurait pu échapper aux recherches.

Paris, Collège de France.
Laboratoire de Chimie organique.

ÉTUDE DES RELATIONS ENTRE LA FLUORESCENCE ET LA NATURE DES SUBSTITUANTS SUR LA MOLÉCULE DE L'ACRIDONE

Par Lucien VILLEMEY

(16 Octobre 1949)

III. — SPECTROGRAPHIE DE FLUORESCENCE. ZONE D'EXCITATION. ABSORPTION

La « fluorométrie » des solutions de dérivés substitués de l'acridone, en fonction de leur concentration [1], a permis d'établir quelques relations entre la nature des substituants et le pouvoir fluorescent.

Dans le présent mémoire, nous exposerons les résultats de l'étude spectrographique de ces mêmes dérivés.

CHAPITRE PREMIER

1. Appareillage.

Spectrographie

La spectrographie de fluorescence ne présente pas d'autre difficulté que celles dues au manque de brillance des produits fluorescents dans les conditions habituelles d'excitation. Elle nécessite donc des spectrographes très lumineux. Les instruments les plus commodes à ce point de vue sont ceux à grande ouverture, à optique de crown ou de flint très denses.

---

[1] Voir communications précédentes. *Annales de Chimie*, 1950, 5, 570 et 642.

Pour notre étude, nous avons eu à notre disposition un spectrographe Cojan de la Société Générale d'Optique, qui était bien adapté à nos besoins. Il comporte deux prismes de flint très dense. L'objectif de collimateur a une focale de 440 mm. L'objectif de chambre, ouvert à F/8, donne une dispersion non linéaire de 1,3 mμ au millimètre vers 410 mμ, et de 6,6 mμ au millimètre vers 650 mμ. Cette dispersion relativement grande permet des ouvertures de fente de 50/100 de millimètre sans nuire à la définition des spectres, surtout pour les phénomènes continus que nous étudions.

Source d'excitation

Comme source d'excitation, les différents modèles d'arcs à électrodes métalliques ou à électrodes de charbon peuvent convenir, mais la source la plus commode est sans contredit la lampe à vapeur de mercure haute pression. C'est sur cette dernière que nous avons fixé notre choix, pour l'étude spectrographique. La lampe Philora HP 300 (Philips) que nous avons utilisée était privée de son enveloppe de verre. Elle donne dans ces conditions les raies ultraviolettes du mercure avec une grande intensité.

Filtres

On trouve dans la littérature de très nombreuses descriptions de filtres en verre, ou des filtres liquides, ou encore d' « écrans secs » constitués par une couche de gélatine colorée intercalée entre deux plaques de verre, pour limiter à une radiation ou à une bande particulière le faisceau excitateur. A la suite de l'étude des spectres de transmission de nombreux filtres au spectrographe Fery, nous nous sommes arrêtés à la combinaison de deux filtres de verre, les nos 385 et 584 de Corning, dont l'un arrête les radiations ultra-violettes au-dessous de la raie 3 650 Å, et l'autre au-dessus de cette même longueur d'onde. Leur superposition nous a permis d'isoler le triplet 3 650 du spectre du mercure en l'affaiblissant relativement peu.

Si nous avons choisi cette radiation pour l'excitation des fluorescences dont nous voulions enregistrer le spectre, c'est d'abord parce qu'elle est très intense dans le spectre d'émission de la lampe à vapeur de mercure haute pression, et que, d'autre part, comme nous le verrons plus loin, elle se trouve à l'intérieur d'une bande d'absorption intense pour tous nos dérivés.

Montage

La lumière ainsi filtrée est condensée par une lentille de quartz de distance focale 7 cm., et arrive sur une cuve parallélipipédique destinée à recevoir les solutions fluorescentes, placée contre la fente du spectrographe dans une position fixe, toujours reproductible. La lumière de fluorescence est reçue à 90° de la lumière d'excitation. Des écrans protecteurs sont disposés de façon à éviter l'entrée de toute lumière parasite dans le spectrographe.

L'examen de tous les spectres de fluorescence a été fait au *microphotomètre enregistreur* Beaudoin. Cet appareil utilise une cellule photoélectrique à vide. Le déplacement du chariot support de plaques est commandé dans le sens longitudinal par une vis micrométrique mue par un moteur synchrone à réducteur. Un microscope de visée qui peut se substituer à la cellule permet un réglage précis. Le cliché examiné est éclairé par une lampe à filament rectiligne à basse tension dont l'image réduite est projetée sur le cliché au moyen d'un condensateur Cojan. Le faisceau qui traverse la plaque est repris par un second objectif, diaphragmé, et arrive sur la cellule. Celle-ci est reliée à une lampe électromètre, et un amplificateur commande un galvanomètre. Les déplacements du spot de celui-ci sont enregistrés sur un tambour portant un papier photographique. Un dispositif de contacts permet le repérage sur le tambour de la position du cliché en enregistrant sur toute la longueur du microphotogramme des traits de repère tous les 1/5 de millimètre.

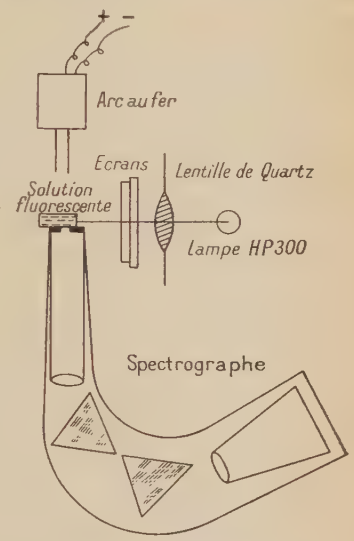


Fig. 1. — Schéma du montage spectrographique.

Dans l'impossibilité dans laquelle nous nous sommes trouvés de nous procurer des plaques photographiques à sensibilité très étendue du côté des grandes longueurs d'onde, nous avons employé les plaques « Panchro 66 » de Guilleminot, dont la sensibilité est très bonne jusqu'à 6 400 Å.

L'examen sensitométrique classique de ces plaques par la méthode du coin, que nous avons fait dans un spectrographe à réseau pour le

visible Jobin et Yvon, donne une première idée de la répartition de leur sensibilité. Voici le cliché obtenu pour une pose de 30 minutes.

Fig. 2. — Sensitométrie (méthode du coin).

Ces plaques ont une bonne sensibilité (3 500° H. D. à la lumière totale de la lampe à filament de tungstène à la température de couleur $T_c = 2\,350°$ K), et un grain suffisamment fin (1/2 μ) pour permettre une étude convenable (1).

2. Etude de la répartition de la sensibilité spectrale des plaques. Sa nécessité.

La courbe permettant la détermination du facteur de transmission de la couche d'argent développée, telle qu'elle a été enregistrée par le microphotomètre, ne représente pas la courbe réelle de fluorescence, puisque la plaque photographique n'est pas également sensible à toutes les radiations visibles. Il est donc *impossible d'avoir la figuration exacte* de la répartition spectrale de la lumière de fluorescence *sans tenir compte de la répartition de la sensibilité de la plaque*.

Nous n'avons donc pas voulu nous contenter, comme l'ont fait certains auteurs, de déterminations relatives pour comparer les spectres de fluorescence de nos divers produits, et pour pouvoir établir des courbes de fluorescence réelles, il nous a fallu contrôler d'abord avec une précision suffisante la sensibilité de nos plaques aux diverses radiations visibles.

D'autre part, deux bandes spectrales de même largeur et de même intensité, situées dans des régions différentes du spectre (donc dans des régions de dispersion différente du spectrographe), ne donnent évidemment pas la même concentration de lumière sur le plan de la plaque réceptrice.

Pour tenir compte à la fois de la transmission des organes du

(1) Ces derniers renseignements nous ont été communiqués par le fabricant. La courbe sensitométrique (fig. 2) a été établie par nous au Laboratoire de Physique de la Société Francolor.

spectrographe, qui n'est pas forcément la même pour toutes les radiations, et de la répartition de la sensibilité spectrale des plaques, nous avons entrepris l'étude de la répartition de la densité optique d'un cliché dont la répartition spectrale énergétique est connue. Nous avons fait appel dans ce but à la lampe à ruban de tungstène à une température connue.

Étude spectrosensitométrique des plaques photographiques utilisées.

Sur une plaque « Panchro 66 », dans le même spectrographe que celui qui nous servira à l'étude de la répartition spectrale de la lumière de fluorescence des dérivés de l'acridone, nous avons enregistré avec des temps de pose en progression géométrique de raison 2, de 1 seconde à 256 secondes, le spectre d'une lampe à ruban de tungstène.

Il s'agissait d'une lampe Philips 6 V, à ruban de tungstène et à atmosphère gazeuse, construite pour un régime de 16,5 A, alimentée par un courant de 14,5 A, donc sous-voltée. L'alimentation a été maintenue très constante pendant toute la durée de la spectrographie au moyen d'un rhéostat à plaques de graphite, et contrôlée par un montage potentiométrique. La détermination de la température du filament au pyromètre optique monochromatique Ribaud, compte tenu des corrections, conduit à une température de brillance réelle :

$$S_{6650} = 2\,210^{\circ}\,K.$$

En se reportant à des tableaux [1] et par interpolation linéaire entre 2 400° et 2 500° K, on en déduit la valeur de la température vraie :

$$T = 2\,422^{\circ}\,K$$

et la température de couleur :

$$T_c = 2\,475^{\circ}\,K.$$

Répartition de la brillance spectrale énergétique du ruban de tungstène a cette température

Un tableau [2] nous donne les valeurs de la brillance relative du corps noir en fonction de la longueur d'onde. Nous admettrons (l'erreur est très faible, et seulement aux extrémités du spectre

---

[1] Ribaud, *Traité de pyrométrie optique*, tableau 67 (Editions de la *Rev. d'Opt. théor. et inst.*, Paris).

[2] Ribaud, *loc. cit.*, tableau 63.

visible) que la courbe de répartition, relative au tungstène à 2 422°, est superposée sur toute sa longueur avec celle du corps noir à 2 475°.

Sur la même plaque, nous avons enregistré deux spectres de l'arc au fer permettant le repérage des longueurs d'onde.

Le développement a été effectué à fond dans les mêmes conditions que pour les spectrogrammes de fluorescence (fig. 3).

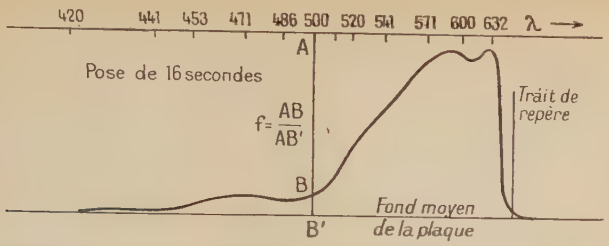
Fig. 3. — Spectre du ruban de tungstène.

Les spectres obtenus, repérés sur l'échelle des longueurs d'onde par un trait fin au rasoir, ont été passés au microphotomètre. Nous donnons ci-dessous la reproduction des microphotogrammes relatifs aux poses de 256, 128, 64, 32 et 16 secondes (fig. 4 à 8).

Quand sommes-nous dans la partie rectiligne de la courbe caractéristique de Hurter et Driffield pour les plaques considérées ?

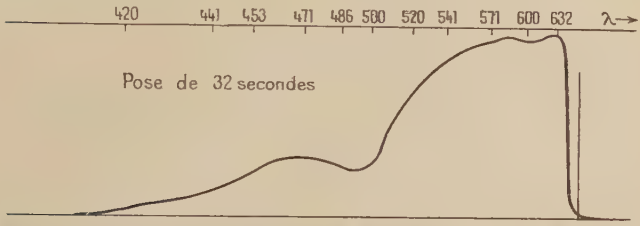
Question évidemment primordiale puisque nous aurons à appliquer les lois du noircissement. Le plus simple pour y répondre consistera à tracer les courbes représentant la densité optique des clichés en fonction du logarithme du temps de pose.

Considérons par exemple le microphotogramme relatif à la pose de 16 secondes (fig. 4). Pour la radiation de longueur d'onde 500 mμ, la distance de la courbe de transmission au trait représentant « le noir » est AB = 95 mm. Le fond de la plaque est à une distance AB′ = 100,5 mm. du noir. Pour chaque longueur d'onde que nous voulons étudier, nous portons dans un tableau :



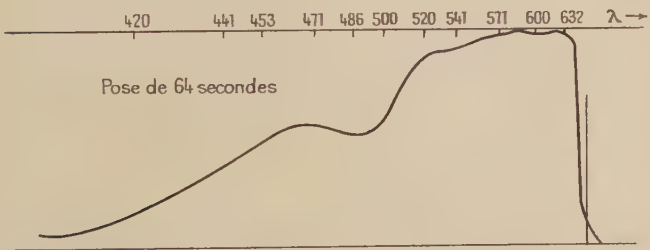
Enregistrement microphotométrique du spectre du ruban de tungstène.

Fig. 4. — Pose de 16 secondes.



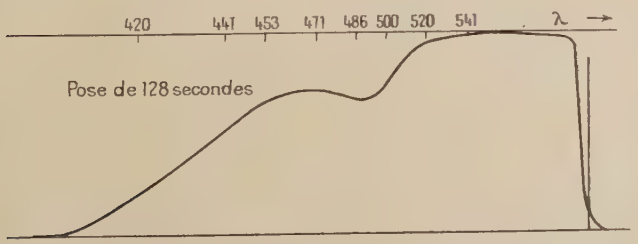
Enregistrement microphotométrique du spectre du ruban de tungstène.

Fig. 5. — Pose de 32 secondes.



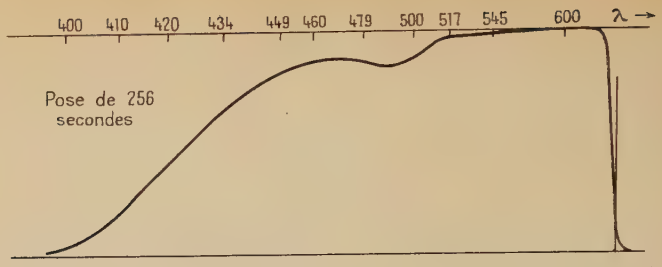
Enregistrement microphotométrique du spectre du ruban de tungstène.

Fig. 6. — Pose de 64 secondes.



Enregistrement microphotométrique du spectre du ruban de tungstène.

Fig. 7. — Pose de 128 secondes.



Enregistrement microphotométrique du spectre du ruban de tungstène.

Fig. 8. — Pose de 256 secondes.

Le temps de pose en secondes : t,

Le logarithme du temps de pose : log t,

La longueur AB, distance de la courbe de transmission du cliché envisagé à la droite représentant le noir. Nous l'appellerons a,

La longueur AB′, distante du « fond moyen de la plaque » au noir. Ce sera : a',

Le facteur de transmission de la couche d'argent développée :

$$f = \frac{a}{a'} .$$

La densité optique de la couche d'argent :

$$D = \text{colog } f.$$

Voici par exemple le tableau obtenu pour la radiation de longueur d'onde 500 mμ.

Radiation 500 mμ :

t secondes	log t	a	a'	f	D
1	0,000			1	0,000
2	0,301			1	0,00
4	0,602	99,0	107	0,924	0,034
8	0,903	93,5	98,5	0,95	0,023
16	1,204	89,5	100,5	0,89	0,050
32	1,505	69,9	106,2	0,66	0,181
64	1,806	45,0	108	0,42	0,377
128	2,107	22,8	108	0,211	0,676
256	2,408	12,9	119	0,1085	0,964

Nous avons fait les calculs pour plusieurs radiations, et nous avons tracé les courbes représentant la densité optique en fonction du logarithme du temps de pose (fig. 9).

De l'examen de ces courbes, il ressort que :

1° Le γ' (puisque l'on a l'habitude de désigner par γ' le facteur de contraste relatif au temps de pose pour un éclairement constant), est à très peu près le même pour toutes les radiations étudiées, toutes les parties rectilignes des courbes sont sensiblement parallèles.

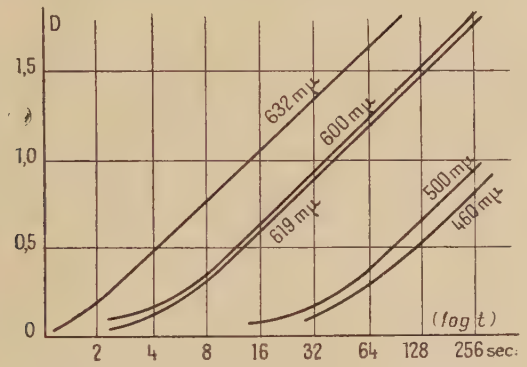


Fig. 9. — Courbes donnant la densité optique en fonction de log t.

2° Lorsque la densité optique est inférieure à 0,45, c'est-à-dire lorsque le facteur de transmission est supérieur à 0,35, on se trouve dans la région de sous-exposition de la plaque. Comme même pour le spectre le plus exposé, on n'a pas atteint la région de surexposition, on ne considérera que les valeurs de a inférieures à 0,35 a'. La mesure de cette longueur a étant peu précise lorsqu'elle est inférieure à 2,5 mm. on conservera finalement les valeurs de a comprises entre 0,025 a' et 0,35 a'.

Correspondance entre la densité optique du cliché et la brillance réelle de la lumière étudiée

Considérons les microphotogrammes relatifs à la spectrographie de la lampe à ruban de tungstène (fig. 4 à 8).

Pour chacun d'eux, nous réunirons dans un tableau :

La longueur d'onde λ,

La distance a pour chaque longueur d'onde,

Le facteur de transmission :

$$f = \frac{a}{a'}.$$

La densité optique : $D = \operatorname{colog} f$.

Comme nous devrons interpoler, nous admettrons la loi de réci-

procité, étant bien entendu que toutes les précautions ont été prises pour réduire au minimum les erreurs dues à l'irrégularité des émulsions (influence du développement, etc...).

Nous avons :

$$D_\lambda = \gamma_\lambda \log \frac{E_\lambda}{E_{0\lambda}} = \gamma_\lambda \log E_\lambda + A_\lambda.$$

D_λ, γ_λ, E_λ, étant respectivement : la densité optique, le γ, et l'éclairement pour la longueur d'onde considérée. A_γ est une constante.

D'autre part, $E_\lambda = I_\lambda t$, I_λ étant l'intensité du flux lumineux de la radiation considérée reçu par la plaque. Or, pour les microphotogrammes de nos clichés de spectrographie de la lampe à incandescence, et pour chaque longueur d'onde, I_λ est constant et proportionnel à la brillance b_λ du filament de tungstène pour la radiation considérée.

On peut écrire :

$$D_\lambda = \gamma \log k b_\lambda t + A_\lambda$$

ou :

$$D_\lambda = \gamma \log b_\lambda t + A'_\lambda. \qquad (1)$$

Donc, pour chaque longueur d'onde, on peut tracer la droite représentant la fonction (1). On obtient un faisceau de droites (fig. 10).

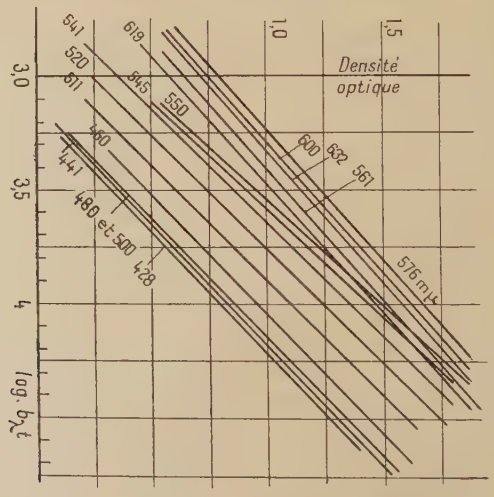


Fig. 10. — Courbes donnant la densité optique en fonction de log $b_\lambda t$.

L'étude a été faite pour toutes les longueurs d'onde de 400 à 632 mμ, environ tous les 5 mμ.

Comment tracer les courbes réelles de fluorescence ?

Pour chacun de nos produits, nous avons fait les spectres de fluorescence à temps de pose variable, et leur enregistrement microphotométrique. On considérera un microphotogramme correspondant à un cliché qui soit dans la zone d'exposition normale, qui nous permettra de déterminer la densité optique pour chaque longueur d'onde, comme nous l'avons fait pour les enregistrements des spectres de la lampe à ruban de tungstène (Voir fig. 11, la réduction du microphotogramme relatif à la pose de 10 minutes du spectre de fluorescence de l'acridone).

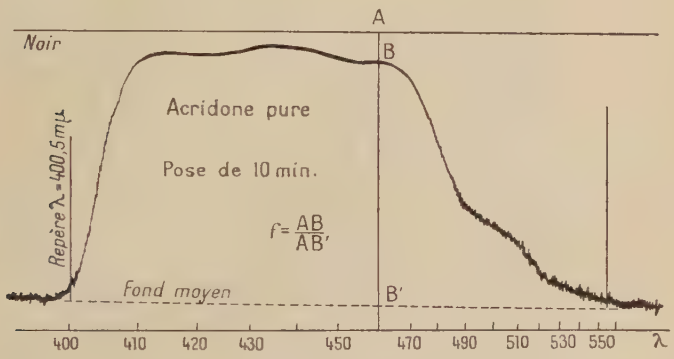


Fig. 11. — Microphotogramme :
Exemple choisi : spectre de fluorescence de l'acridone, pose de 10 minutes.

On réunira dans un tableau :

λ : la longueur d'onde,

a : la distance de la courbe enregistrée au « noir » (AB sur la fig. 11).

f : le facteur de transmission : $f = \frac{a}{a'}$ (comme précédemment, a', représente la distance du fond moyen de la plaque au noir sur les microphotogrammes (AB', fig. 11),

D : la densité optique = colog f,

Log $b_\lambda t$: tel qu'on le détermine sur le graphique établi précédemment (fig. 10),

Log b_λ = log $b_\lambda t$ − log t,

b_λ : valeur de la brillance en unités arbitraires.

On tracera la courbe de brillance énergétique en fonction de la longueur d'onde pour le produit considéré. Un autre microphotogramme correspondant au même produit avec un temps de pose

différent, permettra le contrôle des valeurs trouvées (pour autant, bien entendu, qu'il corresponde à la zone d'exposition normale de la plaque).

Courbes visuelles de fluorescence

En multipliant les valeurs de la brillance énergétique b_λ pour chaque longueur d'onde, par le coefficient de visibilité de l'œil moyen (1), on pourra tracer la courbe visuelle de fluorescence.

Les courbes de brillance réelle, et les courbes de visibilité de deux produits différents pourront être comparées en intensité si les spectres de fluorescence des deux produits ont été enregistrés avec une même ouverture de la fente du spectrographe.

Spectrographie de fluorescence.

L'étude a été faite sur des solutions méthanoliques à l'optimum de concentration, tel que nous l'avons déterminé par l'examen au fluoromètre. Seul le chlorhydrate de l'amino-2 acridone, qui est insoluble dans les alcools, a été étudié en solution aqueuse. On a opéré dans tous les cas sur des solutions fraîchement préparées, filtrées, et en cuve fermée, pour éviter toute modification de la concentration par évaporation.

Pour chacun des produits, nous avons fait la spectrographie de fluorescence avec 6 ou 7 temps de pose s'échelonnant de 1/2 minute à 30 minutes. Sur chacun des bords de la plaque un spectre de l'arc au fer a été enregistré pour permettre l'étalonnage des spectres de fluorescence. Les plaques ont été développées à fond, pendant 5 minutes, en bain constamment agité.

Dérivés ne comportant pas de substituant a électrovalence

Acridone. — 1) *Etude de la pureté.* — Sur une même plaque, ont été enregistrés : le spectre de l'arc au fer (fente 6/100, pose 5 secondes) et les spectres de fluorescence de l'acridone à différents degrés de pureté avec, pour chacun, des poses de 2 minutes 1/2, 5 minutes et 10 minutes. La constance d'alimentation de la source excitatrice était contrôlée. Les clichés ont été étudiés au microphotomètre. Les spectres de l'acridone provenant des deux dernières recristallisations

(1) D'après Gibson et Tyndall, *Bull. of the Bureau of Standards*, Washington, 1923, 19, 131. *Scient. Paper*, n° 475. Valeurs adoptées par la Commission Internationale de l'Eclairage. Genève, 1924.

dans l'acétate d'amyle se sont révélés complètement identiques. Ceux de l'acridone recristallisée seulement une fois dans l'acide acétique étaient comparables à ceux de l'acridone pure au point de vue de leur composition spectrale, légèrement différents en intensité.

2) *Etude de la variation du spectre de fluorescence en fonction de la concentration.* — Nous avons enregistré avec un temps de pose constant de 10 minutes, sur une même plaque, les spectres de fluorescence de solutions d'acridone à des concentrations de 3, 6, 12, 24, 120, 240, 600, 1 200 mg./litre. On retrouve l'allure du phénomène étudié au fluoromètre.

Fig. 12. — Spectre de fluorescence de l'acridone en fonction de la concentration.

L'étude de ces spectres au microphotomètre montre que seuls sont dans la zone d'exposition normale les clichés correspondant aux concentrations de 24 à 240 mg./litre. L'étude de la relation entre l'intensité de fluorescence et la concentration par cette méthode est évidemment beaucoup moins commode et moins précise que par l'emploi du fluoromètre à cellules photoélectriques.

3) *Spectrographie de l'acridone pure.* — Nous avons enregistré le spectre de fluorescence de l'acridone en solution à 120 mg./litre, avec des temps de pose de 30 secondes, 1 minute, 2 minutes 1/2, 5 minutes, 10 minutes, 20 minutes et 30 minutes, et avec une ouverture de fente du spectrographe de 50/100. Ces clichés, sauf ceux correspondant aux temps de pose inférieurs à 5 minutes qui sont sous-exposés, ont été passés au microphotomètre enregistreur. La pose

de 10 minutes nous a servi à établir la courbe de brillance et la courbe visuelle (fig. 13 et 15).

Si l'on compare la courbe de brillance énergétique avec le microphotogramme, on ne doutera plus de la nécessité de l'étude de la sensibilité spectrale des plaques.

4) *Acridone en milieu alcalin.* — La spectrographie a été faite dans les conditions habituelles : ouverture de fente du spectrographe 50/100, poses de 30 secondes à 30 minutes, sur une solution à l'optimum de concentration (250 mg. d'acridone par litre). Nous avons opéré en présence d'un fort excès de soude caustique.

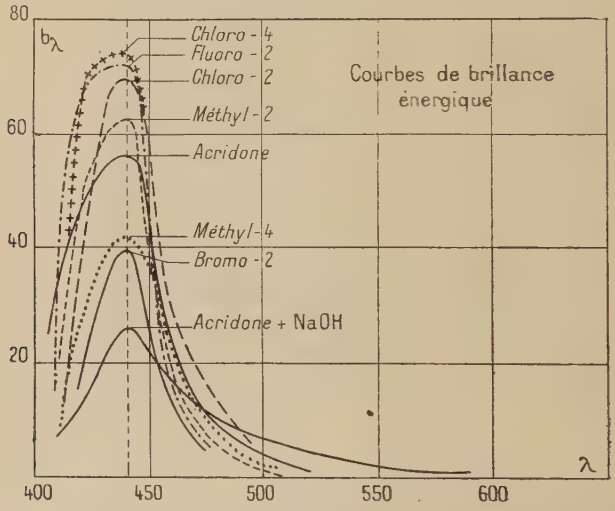


Fig. 13. — Courbes brillance énergétique : dérivés sans électrovalence.

La pose de 20 minutes nous a servi à la construction des courbes. La courbe de brillance énergétique présente le même maximum que celle de l'acridone pure, mais elle est plus étalée du côté des grandes longueurs d'onde, il en résulte naturellement un déplacement du maximum de la courbe visuelle (fig. 13 et 15).

Méthylacridones. — Nous avons opéré sur des solutions à 160 mg./litre. Les courbes ont été établies d'après les microphotogrammes relatifs aux poses de 10 minutes (voir fig. 13). Les courbes visuelles de fluorescence des 2- et 4-méthylacridones sont identiques à celles de l'acridone neutre à l'intensité près.

Dérivés halogénés de l'acridone. — Nous avons fait l'étude spectrographique de la fluoro-2 acridone, de la chloro-2 acridone, de la

bromo-2 acridone et de la chloro-4 acridone sur des solutions à 120 mg./litre dans les conditions habituelles. Nous voyons dès maintenant (fig. 13) que la règle classique selon laquelle un atome d'halogène aurait un effet hypsoflore est inexacte dans ce cas, les dérivés examinés, à l'exception de la bromo-2 acridone, sont plus fluorescents que l'acridone elle-même.

Les courbes de visibilité de la fluorescence de ces dérivés sont du même type que celle de l'acridone.

Dérivés hydroxylés. — Les courbes relatives aux solutions d'hydroxy-2 et d'hydroxy-4 acridones en solution dans le méthanol à 200 mg./litre (fig. 14 et 15) montrent que le maximum de brillance

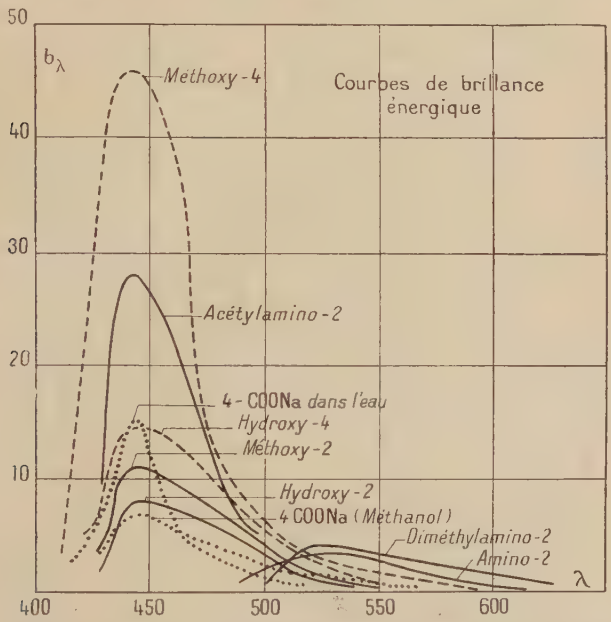


Fig. 14. — Courbes brillance énergétique *(suite)* : dérivés sans électrovalence, exception faite du sel de sodium de l'acide acridone 4-carboxylique.

énergétique se présente toujours pour la même valeur mais que la bande de fluorescence de ces dérivés se prolonge du côté des grandes longueurs d'onde jusque vers 585-590 mμ, ce qui leur donne leur aspect vert, comme il ressort de l'examen des courbes visuelles.

Nous rappellerons, comme nous l'avons déjà fait remarquer lors de l'examen de la préparation et de la purification de ces corps, que leurs dérivés sodés n'ont aucune fluorescence en solution lorsqu'ils sont purs.

Dérivés méthoxylés. — Les courbes de fluorescence de la méthoxy-2 acridone et de la méthoxy-4 acridone sont très semblables comme allure, leur intensité seule diffère. Elles sont encore plus étendues du côté des grandes longueurs d'ondes que celles relatives aux hydroxyacridones (fig. 14 et 15).

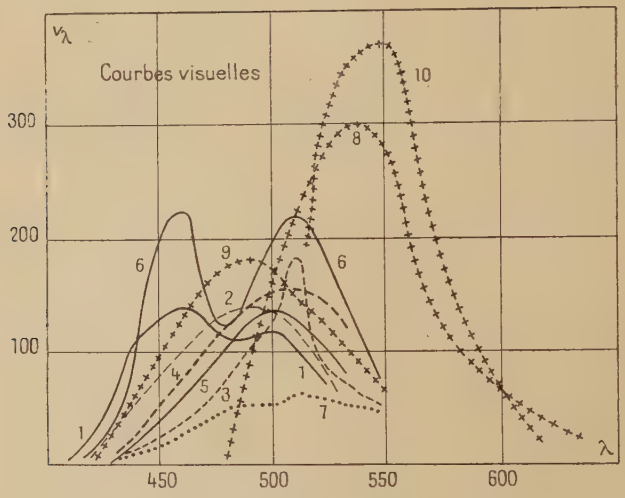


Fig. 15. — Courbes visuelles.

(1) Acridone neutre. (2) Acridone en milieu alcalin. (3) Hydroxy-2 acridone. (4) Hydroxy-4 acridone. (5) Méthoxy-2 acridone. (6) Méthoxy-4 acridone. (7) Acridone-4 carboxylate de Na (sol. méthanolique). (8) Amino-2 acridone. (9) Acétylamino-2 acridone. (10) Diméthylamino-2 acridone.

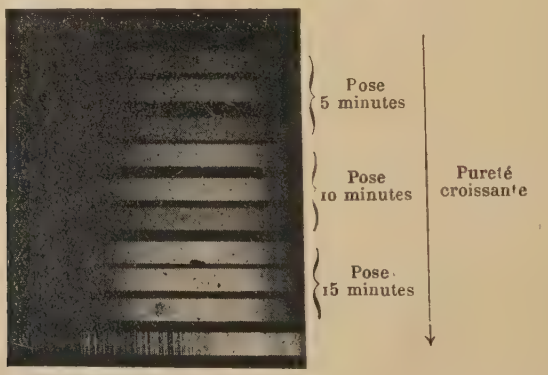


Fig. 16. — Spectre de fluorescence de l'amino-2 acridone en fonction de la pureté.

Dérivés aminés. — 1) *Etude de la purete.* — Comme pour les autres dérivés, l'amino-2 acridone et la diméthylamino-2 acridone provenant des deux dernières recristallisations présentent des spectres identiques en composition et en intensité. Celui de l'amino-2 acridone brute, avant extraction à l'acétate de butyle est beaucoup moins intense (fig. 16) que celui du produit pur. La diméthylamino-acridone, par contre, est déjà très pure avant même d'avoir été recristallisée.

2) *Variation de l'intensité de la fluorescence en fonction de la concentration.* — L'étude spectrographique a été faite pour les concentrations de 25, 50, 125, 250, 500, 1 250, 2 500 et 5 000 mg./litre. Malgré une ouverture de fente du spectrographe double de celle habituellement utilisée, les spectres de fluorescence relatifs aux faibles concentrations sont presque invisibles. On retrouve la même allure de phénomène que lors de l'étude au fluoromètre (fig. 17).

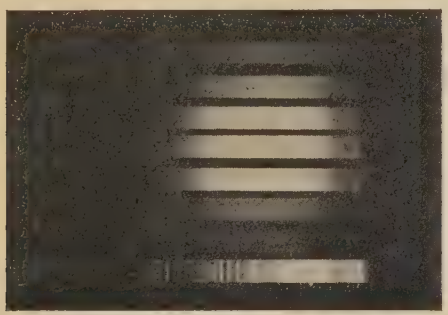


Fig. 17. — Spectre de fluorescence de l'amino-2 acridone en fonction de la concentration.

3) *Vieillissement de l'amino-2 acridone à la lumière.* — Nous avons enregistré sur une même plaque, outre le spectre de l'arc au fer (fig. 18), et avec une ouverture de fente du spectrographe de 50/100 : le spectre d'une solution fraîche à 250 mg./litre avec des poses de 30 minutes (spectre I), 10 minutes (spectre IV) et 5 minutes (spectre VII).

Le spectre d'une solution à la même concentration ayant séjourné dans un flacon de verre, bouché, en présence d'air, une journée au soleil (au mois de juin à Paris par beau temps), avec les mêmes temps de pose : 30 minutes (spectre II), 10 minutes (spectre V) et 5 minutes (spectre VIII).

Le spectre d'une solution à la même concentration ayant séjourné 14 jours au soleil dans les mêmes conditions. Poses : 30 minutes

(spectre III), 10 minutes (spectre VI) et 5 minutes (spectre IX). L'affaiblissement de la fluorescence par exposition à la lumière est dû à une destruction de l'aminoacridone par oxydation photochimique. Elle ne se produit pas en l'absence totale d'air.

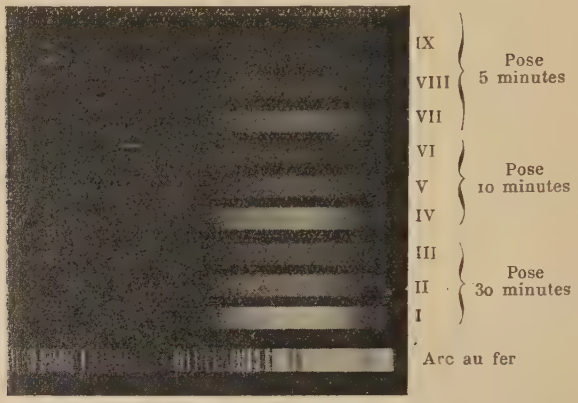


Fig. 18. — Spectre de fluorescence de l'amino-2 acridone en fonction du vieillissement

(Destruction photochimique de la substance).

4) *Spectrographie de fluorescence.* — 1. *L'amino-2 acridone et la diméthylamino-2 acridone* présentent une fluorescence toute différente de celle des produits que nous avons vus précédemment. L'étude a été faite sur une solution d'aminoacridone à 250 mg./litre et de diméthylaminoacridone à 360 mg./litre, dans les mêmes conditions que pour les produits précédents. Leur spectre présente un maximum à 520 mμ pour le premier, à 560 mμ pour la seconde. Les courbes de brillance s'étendent assez loin vers l'extrémité rouge du spectre visible, à tel point que les plaques qui nous ont servi jusqu'ici, qui ne sont sensibles que jusqu'à 640 mμ ne suffisent plus à enregistrer la limite supérieure de leur spectre. Pour déterminer cette limite, nous avons eu à notre disposition des plaques sensibilisées jusqu'à 740 mμ. Leur faible sensibilité et la grosseur de leur grain, leur manque de sensibilité dans le milieu du spectre, ne nous ont pas permis de les utiliser pour toute notre étude. Nous avons pu cependant déterminer, avec des temps de pose suffisamment longs, que le spectre de fluorescence de l'amino-2 acridone est limité vers 645 mμ et celui de la diméthylamino-2 acridone vers 680 mμ (fig. 14).

Etant donnée la position des maxima de fluorescence pour ces deux dérivés, les courbes visuelles se trouvent très déformées par rapport

aux courbes de brillance énergétique. Elles expliquent pourquoi la fluorescence des aminoacridones semble à l'œil extrêmement intense (fig. 15.).

2. *L'acétylamino-2 acridone* en solution dans le méthanol à 200 mg./litre, présente un spectre de fluorescence moins anormal que celui de la base non acétylée, avec un maximum à 441 mμ (fig. 14 et 15).

Dérivés comportant un substituant a électrovalence

Nous devons encore faire une place à part pour l'acide acridone 4-carboxylique et le chlorhydrate de l'amino-2 acridone. Ces produits

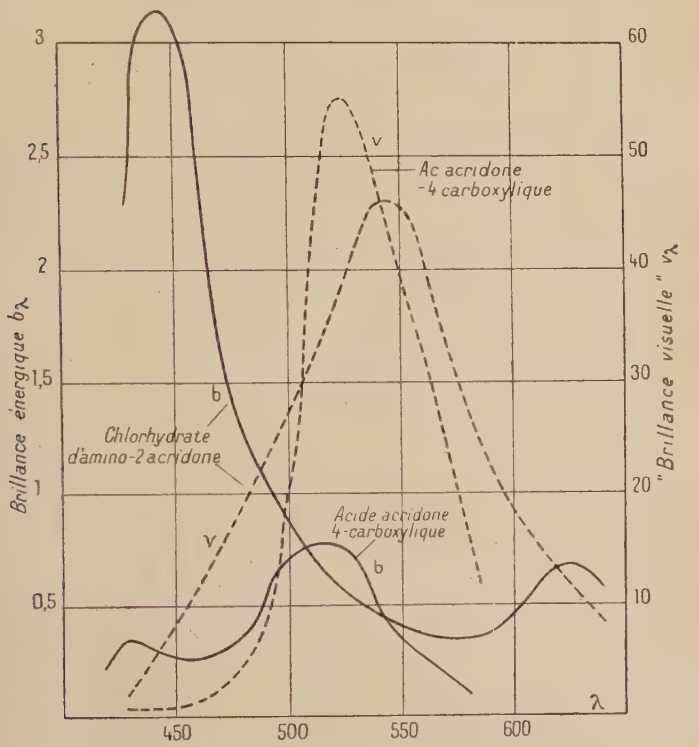


Fig. 19. — Courbes : brillance énergétique et brillance visuelle des dérivés comportant une électrovalence.

ont une fluorescence très faible comparativement aux autres dérivés de l'acridone. Nous avons dû, afin d'éviter des temps de pose interminables, utiliser une ouverture de fente de 100/100. Les courbes

obtenues ne seront comparables qu'entre elles, et les valeurs de la brillance que nous donnons ici ne sont pas à la même échelle que celles que nous avons indiquées jusqu'ici.

Acide acridone-4 carboxylique. — Nous avons fait la spectrographie de ce dérivé sur une solution à 25 mg./litre. Pour l'établissement des courbes, nous avons utilisé le microphotogramme relatif à la pose de 90 minutes. La courbe de brillance énergétique présente un maximum pour la même longueur d'onde que celle de la diméthylaminoacridone. Elle est très étalée (fig. 19).

Par contre, ses sels alcalins sont plus fortement fluorescents. Une ouverture de fente de 50/100 suffit pour la spectrographie de l'acridone-4 carboxylate de sodium en solution (fortement alcaline) dans l'eau ou dans l'alcool, à la concentration optimum de 200 mg. d'acide par litre. Cependant leur fluorescence reste faible, comparativement à celle des dérivés ne comportant pas de liaison d'électrovalence (fig. 15 et 16).

Chlorhydrate d'amino-2 acridone. — Ce produit qui a été décrit autrefois comme non fluorescent, présente en réalité une fluorescence très faible, invisible à la lumière du jour. Son spectre de fluorescence s'étale sur tout le visible, probablement au delà de la région de sensibilité de nos plaques. La fluorescence apparaît blanche, légèrement rosée. La courbe de brillance énergétique présente deux maxima, l'un à 441 mμ, l'autre, moins net, vers 620 mμ (fig. 19).

	Maximum λ	Int. relative du maximum	Limites λ
Acridone	441 mμ	1	410-520 mμ
Acridone en milieu alcalin	441 »	0,46	400-600 »
Méthyl-2 acridone	441 »	1,12	410-520 »
Méthyl-4 acridone	441 »	0,74	410-520 »
Fluoro-2 acridone	441 »	1,24	410-520 »
Chloro-2 acridone	441 »	1,23	410 520 »
Bromo-2 acridone	441 »	0,71	410 520 »
Chloro-4 acridone	441 »	1,31	410 520 »
Hydroxy-2 acridone	441 »	0,147	420-590 »
Hydroxy-4 acridone	441 »	0,25	425-585 »
Méthoxy-2 acridone	441 »	0,20	425-600 »
Méthoxy-4 acridone	441 »	0,815	425-590 »
Acide acridone 4-carboxylique	420 et 520 mμ	—	400 630 »
Acridone 4 carboxylate de sodium (dans l'eau)	441 mμ	0,27	425-600 »
Acridone-4 carboxylate de sodium (dans le méthanol)	441 »	0,125	425-600 »
Amino-2 acridone	515 »	0,055	500-645 »
Chlorhydrate d'amino-2 acridone (dans l'eau)	441 et 620 mμ	—	400-> 640 »
Acétylamino-2 acridone	441 mμ	0,50	420-620 »
Diméthylamino-2 acridone	520 »	0,071	500-680 »

Nous donnons ci-contre un tableau des longueurs d'ondes pour lesquelles les spectres de fluorescence présentent un maximum, et des valeurs relatives de l'intensité de fluorescence pour ces maxima. Nous donnons également les valeurs des limites des spectres de fluorescence. Ces limites ne peuvent pas être données avec une précision supérieure à 3 mμ, les bords du spectre se confondant avec le fond de la plaque. Comme d'autre part l'impression de la plaque dépend du temps de pose, il est illusoire de vouloir les déterminer avec plus de précision.

Conclusions.

Comme pour la fluorométrie, nous devons distinguer deux classes bien nettes de substituants au point de vue de la relation entre la substitution et la composition spectrale de la lumière de fluorescence. Dans chaque classe, les substituants que nous avons étudiés semblent se diviser en deux groupes suivant la position du maximum. Nous ne considérerons, bien entendu, pour ce classement, que les courbes de brillance énergétique puisque les courbes visuelles ne font que traduire une impression physiologique.

1) Molécules dont le substituant ne comporte pas de liaison d'électrovalence. — a) *Dérivés dont le maximum de fluorescence est le même que celui de l'acridone.* — Le groupement méthyle, substitué sur une molécule fluorescente, est considéré habituellement comme amenant un accroissement de la fluorescence (1, 4), sans modifier l'allure du phénomène. C'est bien en effet ce que nous pouvons constater avec la méthyl-2 acridone. Cette règle ne peut cependant pas être admise comme absolue, la méthyl-4 acridone étant moins fluorescente que l'acridone non substituée.

Les courbes relatives aux dérivés halogénés sont également du même type, les dérivés fluorés et chlorés ont un maximum très marqué, la brillance de leur fluorescence est environ 1,95 fois celle de l'acridone elle-même. On constate ici — ce que la littérature est unanime à reconnaître (5, 6) — qu'un atome de brôme amène une diminution notable de l'intensité de la lumière de fluorescence de la molécule sur laquelle il est substitué. Cet effet « hypsoflore » n'est cependant pas commun à tous les halogènes, comme le montrent les exemples de substitution d'un atome de fluor ou d'un atome de chlore sur le noyau de l'acridone.

Donc, l'acridone, ses dérivés méthylés, ses dérivés halogénés, ont des courbes de fluorescence du même type. Nous entendons par là que leurs spectres de fluorescence présentent un maximum d'intensité pour la même longueur d'onde (441 mμ) et que leurs limites sont identiques, ce qui confère naturellement aux solutions de ces produits une couleur de fluorescence identique.

Il n'en est plus de même pour d'autres, comme les dérivés hydroxylés et méthoxylés, qui, tout en ayant leur maximum à la même longueur d'onde, présentent un spectre plus étendu vers le rouge ; la limite inférieure de ce spectre est sensiblement la même que pour les dérivés précédents. Notons que la fluorescence des dérivés méthoxylés est plus intense que celle des dérivés hydroxylés correspondants. Leur fluorescence, malgré un maximum dans le violet-bleu à 441 mμ apparaît avec une couleur bleu-vert, étant donnée la grande sensibilité de l'œil humain aux radiations moyennes du spectre visible.

b) *Dérivés dont le maximum de fluorescence est différent de celui de l'acridone.* — Un troisième type est illustré par les dérivés aminés, amino-2 acridone et diméthylaminoacridone. La courbe représentative de la composition spectrale de leur fluorescence est ici complètement différente des autres produits. Le maximum se trouve cette fois au centre du spectre visible, à 520-535 mμ, ce qui a pour effet une fluorescence visuellement très intense, bien qu'énergétiquement, elle soit très nettement inférieure en intensité à celle de l'acridone. La littérature indique communément les groupes amino et diméthylamino (3, 2), comme étant la cause d'une augmentation de l'intensité de la fluorescence de la molécule sur laquelle ils sont fixés. Ceci n'est exact que si l'on considère la sensation perçue par l'œil, mais ne l'est pas du point de vue énergétique. Par contre, le déplacement du spectre vers les grandes longueurs d'onde par la présence d'une fonction amine est un fait déjà connu (4) qui se confirme en série acridonique.

L'acétylation de l'aminoacridone ramène la valeur du maximum à ce qu'elle était pour les produits non aminés, et la courbe de fluorescence se trouve être de ce fait, du même type que celles des dérivés hydroxylés.

2) Molécules dont le substituant comporte une liaison d'électrovalence. — L'acide acridone-4 carboxylique présente une courbe de fluorescence totalement différente de celle des autres produits, avec deux maxima, dont le plus intense est situé à 520 mμ. La courbe n'est cependant pas comparable par la place de ses limites à celle des dérivés aminés. D'autre part, la très faible intensité de la fluorescence de ce produit est en accord avec les résultats classiques (2).

Fait assez surprenant son sel de sodium ne présente plus les mêmes caractères, et l'allure de la courbe de fluorescence tend à se rapprocher de celle d'autres dérivés oxygénés, tout en lui restant inférieure en intensité.

Le chlorhydrate d'amino-2 acridone possède, lui aussi, une fluorescence très particulière parmi les produits que nous avons étudiés, on retrouve sur sa courbe un maximum à 441 mμ, maximum dont la

hauteur est comparativement très faible. Cette fluorescence faible du chlorhydrate d'amino-2 acridone est souvent passée inaperçue, et a fait décrire ce produit comme non fluorescent (7). De toutes façons, la règle suivant laquelle l'acidification d'une amine diminue sa fluorescence trouve une confirmation dans cette série.

En résumé, en série acridonique :

1° L'acridone, ses dérivés méthylés et ses dérivés halogénés présentent un spectre de fluorescence du même type, avec maximum à 441 mμ limité à 410 mμ et 520 mμ. Un groupe méthyle augmente ou diminue l'intensité de la fluorescence suivant sa position sur le noyau de l'acridone. La substitution du fluor et du chlore causant un accroissement de la fluorescence, tandis que le brôme a l'effet contraire.

2° Les dérivés oxygénés, hydroxy- et méthoxyacridones ont un spectre de fluorescence plus étalé vers les grandes longueurs d'onde, avec le même maximum à 441 mμ. Les dérivés méthoxylés ont une fluorescence plus intense que les dérivés hydroxylés correspondants.

3° Les dérivés azotés à caractère nettement basique, amino- et diméthylaminoacridones présentent un spectre commençant à 500 mμ, avec un maximum à 520 mμ et qui se prolonge jusque dans le rouge (645 mμ pour l'amino-2 acridone, et 680 mμ pour la diméthylamino-2 acridone). L'acétylation de l'aminoacridone ramène sa fluorescence au type de celle des dérivés oxygénés.

4° Les dérivés nitrés ne sont pas fluorescents (1, 4).

5° Les molécules portant un substituant qui introduit une liaison d'électrovalence ont une fluorescence très faible, différente de celle des autres produits. Cependant la salification de l'acide acridone-4 carboxylique a pour effet une intensification de sa fluorescence, en lui donnant un aspect assez semblable à celui des dérivés oxygénés. La salification des amines abaisse considérablement leur fluorescence.

CHAPITRE II

ZONE D'EXCITATION. ABSORPTION

Pour compléter notre étude de la fluorescence, nous avons cherché à vérifier sur nos produits les règles relatives aux relations entre l'absorption et la fluorescence. Pour cela, nous avons d'abord recherché quelle était la zone ultra-violette la plus favorable à l'excitation de la fluorescence, et nous avons étudié de plus près l'absorption dans le proche ultra-violet.

I. — Zone d'excitation.

a) Déterminations visuelles

Nous avons fait défiler devant une cuve en quartz contenant une solution fluorescente, les raies ultra-violettes de la lampe à vapeur de mercure, au sortir d'un monochromateur double à optique de quartz, pour l'ultra-violet, et nous avons essayé de déterminer visuellement pour quelle longueur d'onde la fluorescence s'éteint. Pour tous nos produits, la limite inférieure est de l'ordre de 240 mμ, un peu plus élevée cependant pour les dérivés aminés (255 mμ) que pour les produits dont le maximum de fluorescence est situé à 441 mμ. Ces déterminations sont peu précises, il est très difficile, pour les très faibles éclairements que nous avons eu à examiner, d'en observer exactement l'extinction. D'autre part, cette méthode ne donne pas la limite supérieure de la zone d'excitation, car il est impossible, lorsque les radiations excitatrices sont visibles, de les distinguer de la lumière de fluorescence qui est comparativement très faible.

Ces mesures nous ont cependant permis d'affirmer qu'au delà de 340 mμ, et jusque dans le violet, l'excitation de la fluorescence par les raies du mercure est intense. Il est évident que les radiations non absorbées ne peuvent pas être excitatrices, et la limite supérieure d'excitation ne peut être située au delà de la limite supérieure du spectre d'absorption.

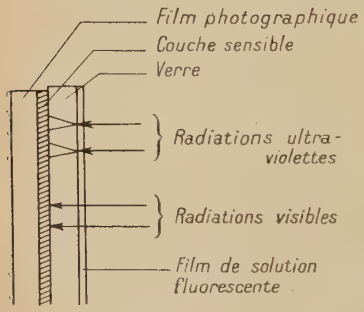


Fig. 20.
Schéma de détermination de la zone d'excitation.

b) Par spectrographie

Dans un spectrographe Féry, construit pour l'étude de l'ultra-violet et d'une partie visible, on enregistre sur un film photographique le spectre de raies du mercure. Une lame de verre est alors disposée devant cette plaque, et on enregistre à côté du précédent, avec un temps de pose convenable, un nouveau spectre du mercure. La lame de verre arrête complètement toutes les radiations inférieures à 310 mμ. Cette lame de verre est ensuite enduite d'une solution fluorescente (nous avons pris une solution d'acridone dans le glycol, le méthanol ne pouvant être employé en raison de son évaporation trop rapide), puis replacée devant la plaque photographique (fig. 20).

On enregistre un troisième spectre d'émission du mercure, avec le même temps de pose. Les radiations ultra-violettes viennent frapper la pellicule fluorescente qui émet alors une lumière visible capable de traverser la lame de verre, et qui vient impressionner le film photographique, ce qui se traduit sur le cliché par des raies floues à la place des raies du mercure, tandis que les rayons ultra-violets ne parviennent pas à la couche sensible.

Les films panchromatiques « Super XX » de Kodak se sont montrés bien adaptés à ces essais.

On ne peut également par cette méthode que déterminer la limite inférieure de la zone d'excitation.

L'excitation de la fluorescence de nos acridones va en s'affaiblissant à mesure que l'on s'enfonce dans l'ultra-violet, aussi est-il difficile de donner un chiffre précis pour la limite d'excitation : on peut dire qu'elle est de l'ordre de 240 à 260 mμ.

II. — Absorption.

De toute évidence, il résulte des essais précédents que la zone d'excitation la plus favorable est située dans le proche ultra-violet, ce qui est d'ailleurs le cas général pour les matières colorantes fluorescentes. C'est cette région que nous avons cherché à étudier avec plus de précision. Pour cela, sans tracer les courbes exactes d'absorption, nous avons déterminé leur allure par enregistrements juxtaposés des spectres de transmission de nos solutions en faisant varier l'épaisseur de la couche liquide traversée, pour des temps de pose constants. On devrait s'attendre, comme l'ont montré Nichols et Merrit (8) et comme l'a vérifié Lewschin (9) à retrouver, pour l'absorption, des courbes qui sont « l'image dans un miroir » de celles que nous avons obtenues pour la fluorescence. Nous verrons toutefois que cette loi de symétrie n'est pas rigoureuse.

Appareillage

Nous avons utilisé dans ce but un spectrographe à réseau pour l'ultra-violet à optique de quartz (spectrographe « Zélande », de Jobin et Yvon). La source était constituée par la lampe à hydrogène classique.

Les solutions étaient renfermées dans une cuve à faces parallèles de quartz à épaisseur variable (Jobin et Yvon).

Le temps de pose a été fixé à 24 secondes, l'obturation était déclenchée et enclenchée automatiquement par un dispositif électrique assurant la constance du temps de pose.

Ouverture de fente : 3/100. Diaphragme de Vlès : 30. Les plaques photographiques employées étaient des plaques orthochromatiques (Superfulgur de Guilleminot).

Pour chaque produit nous avons enregistré 51 spectres juxtaposés en faisant varier l'épaisseur de la couche de solution traversée de 0,09 mm. à 10,85 mm., en progression géométrique de raison 1,1.

Solutions

Les solutions de départ étaient toutes fraîchement préparées, et — sauf exceptions que nous indiquons ci-dessous — à la concentration de 500 mg./litre dans le méthanol.

La chloro-2 et la bromo-2 acridone, dont la solubilité dans le méthanol est trop faible pour atteindre cette concentration, ont été préparées à 312,5 mg./litre.

La solution méthanolique d'acridone-4 carboxylate de sodium a été préparée pour la même raison à 250 mg. d'acide par litre.

La solution aqueuse du même produit était à 500 mg. d'acide par litre. Son *p*H était de 10,9.

La solution aqueuse de chlorhydrate d'amino-2 acridone était à 500 mg. d'aminoacridone par litre, et son *p*H était égal à 1.

Les solutions aqueuses des dérivés sodés des hydroxyacridones, bien que non fluorescentes, ont été également étudiées du point de vue de l'absorption. Elles ont été préparées par dissolution de 500 mg. de chacune des deux hydroxyacridones précédemment décrites dans 1 litre de soude caustique. Le *p*H de la solution du dérivé sodé de l'hydroxy-2 acridone était de 11,0, celui de la solution d'acridone-4 hydroxylate de sodium, de 11,2.

Résultats (Voir fig. 21 à 43)

L'acridone présente une bande d'absorption intense entre 340 et 435 mμ, avec un double maximum assez aplati vers 380-395 mμ, c'est-à-dire à la limite du visible. Ce maximum se trouve précisé par introduction d'un groupe méthyle dans la molécule. L'absorption de l'acridone et des méthylacridones est très comparable, elle est seulement plus intense pour les méthylacridones que pour l'acridone non substituée.

Par passage en milieu alcalin, la courbe d'absorption est sensiblement modifiée, il apparaît un nouveau maximum supplémentaire vers 430 mμ, d'autre part la forme de la courbe d'absorption nous laisse prévoir, pour l'acridone en milieu alcalin, en se basant sur ce que nous avons appelé la « loi de symétrie » (voir ci-dessus, p. 803),

un maximum de fluorescence semblable à celui de l'acridone en milieu neutre, et un étalement de la courbe de fluorescence vers les grandes longueurs d'onde, puisque la courbe d'absorption s'étend du côté des faibles longueurs d'onde.

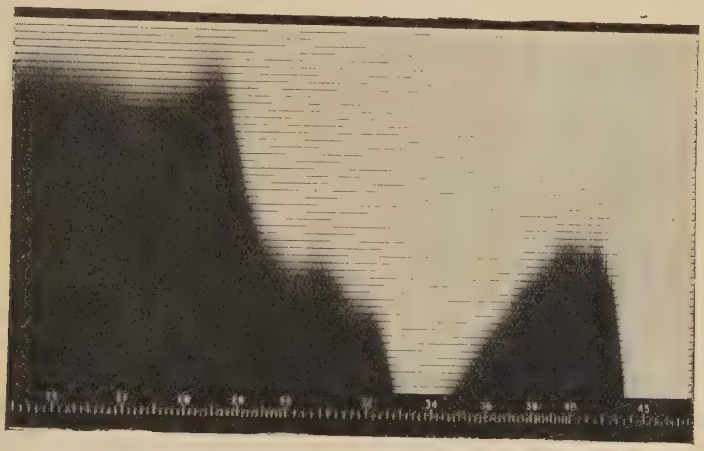


Fig. 21. — Acridone neutre. 500 mg./litre.

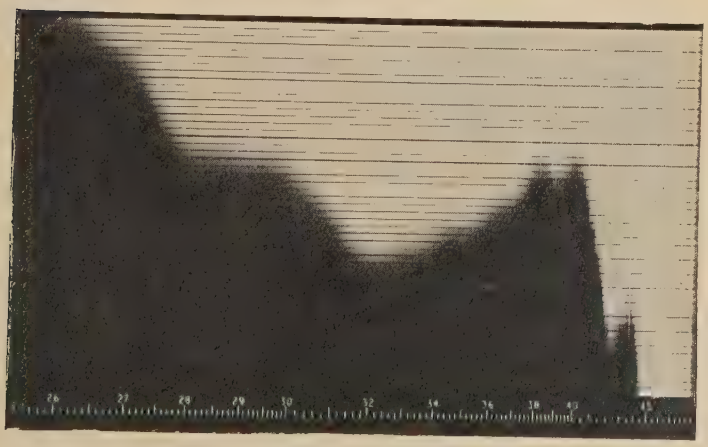


Fig. 22. — Acridone en milieu alcalin. 500 mg. d'acridone/litre.

L'absorption des dérivés halogénés présente assez peu de différences avec celle des dérivés méthylés. On y retrouve les deux maxima à 380 et 395 mμ, il n'est donc pas étonnant que leur fluorescence présente la même allure. La fluoro-2 acridone et la chloro-4

acridone, qui sont plus absorbantes que la chloro-2 et la bromo-2 acridones, présentent pour la fluorescence des maxima également plus accusés.

La forme de la courbe d'absorption en ce qui concerne les dérivés

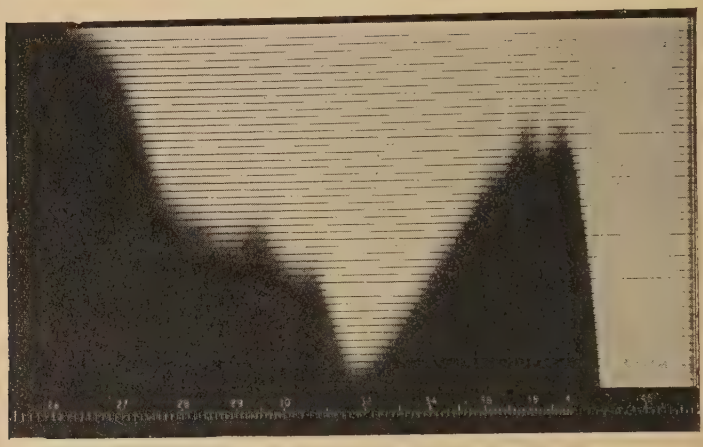


Fig. 23. — Méthyl-2 acridone. 500 mg./litre.

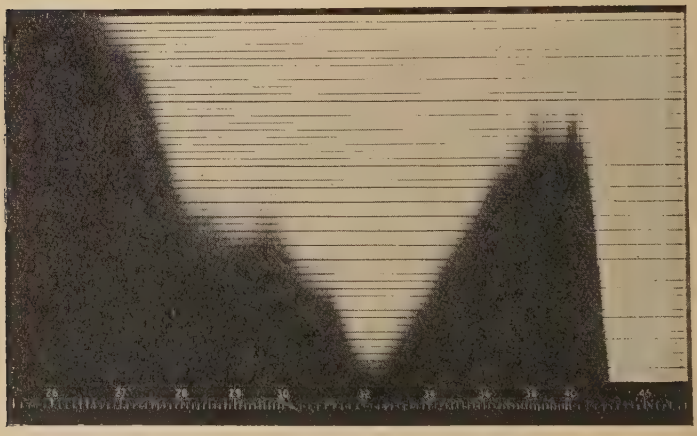


Fig. 24. — Méthyl-4 acridone. 500 mg./litre.

à substituants oxygénés, hydroxyacridones et méthoxyacridones, conserve du côté des grandes longueurs d'onde une allure très semblable à celle de l'acridone. Si la loi de symétrie était exacte, la bande d'absorption qui apparaît dans le violet pour l'hydroxy-2

acridone, devrait avoir pour conséquence un élargissement de la courbe de fluorescence du côté des faibles longueurs d'onde ; il n'en est rien, au contraire, on constate un déplacement de la limite inférieure de la courbe de fluorescence correspondante dans l'autre sens.

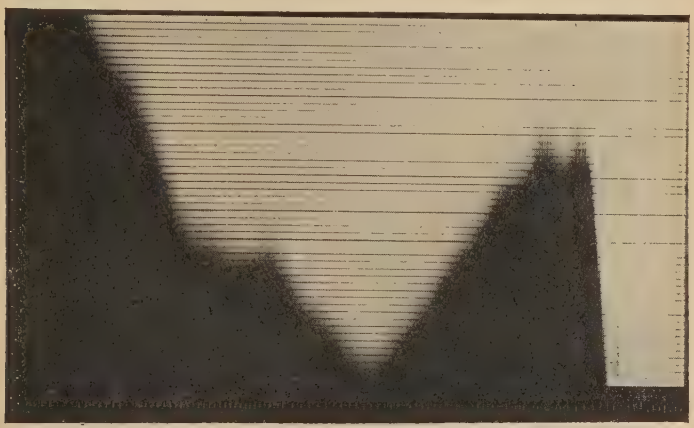


Fig. 25. — Fluoro-2 acridone. 500 mg./litre.

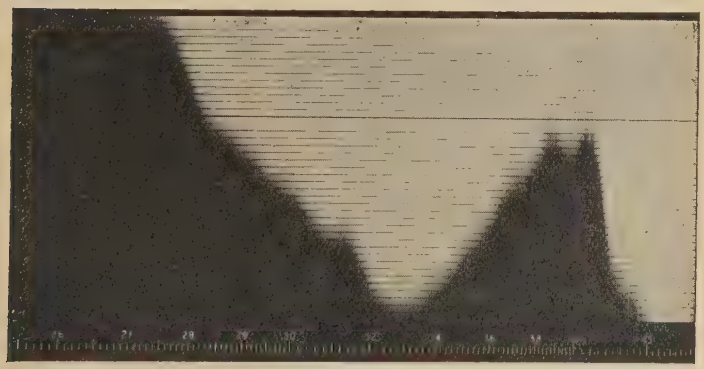


Fig. 26. — Chloro-2 acridone. 312,5 mg./litre.

Par contre, l'absorption plus intense que présentent les dérivés hydroxylés et méthoxylés en deçà de 340 mμ par rapport à l'acridone, est en accord avec les pronostics que l'on pourrait faire sur la fluorescence par l'examen des clichés d'absorption. On retrouve d'autre part le même ordre en classant ces quatre dérivés selon l'intensité de leur maximum d'absorption vers 390 mμ ou selon l'intensité de leur maximum de fluorescence à 441 mμ.

Les dérivés sodés des hydroxyacridones, bien que très absorbants, ne sont pas fluorescents. Il est vrai que la forme de leur courbe d'absorption est d'un type différent, leur maximum est fortement déplacé vers le visible, jusqu'à 430-450 mμ, et des solutions sont

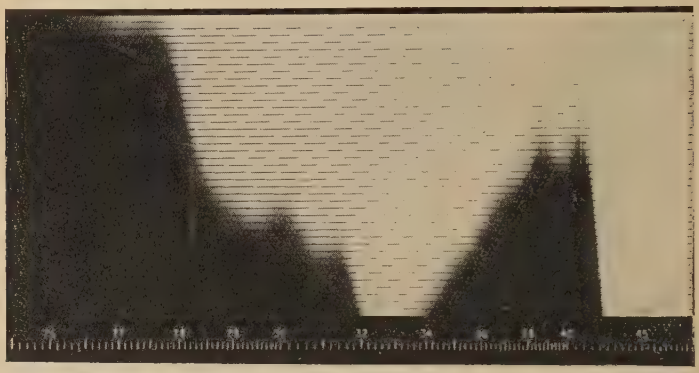


Fig. 27. — Bromo-2 acridone. 312,5 mg./litre.

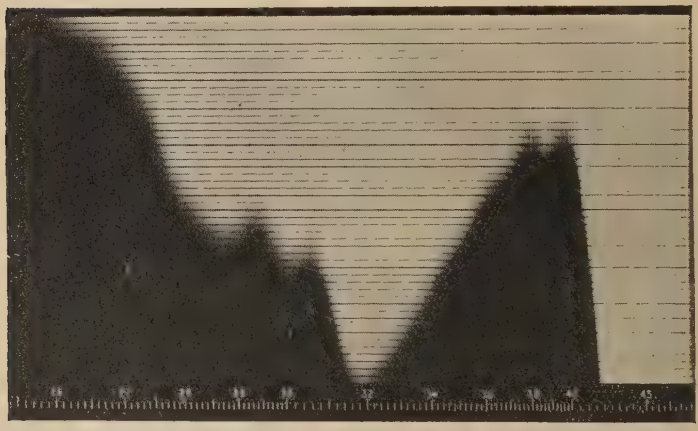


Fig. 28. — Chloro-4 acridone. 500 mg./litre.

encore fortement absorbantes à 500 mμ. Cette constatation confirme une fois de plus le fait qu'un produit qui possède une bande d'absorption dans le proche ultra-violet, n'est pas nécessairement fluorescent; la désactivation vibratoire de la molécule excitée par les radiations auxquelles il est soumis, est dans ce cas totale.

L'amino-2 acridone et la diméthylamino-2 acridone, qui apparaissent déjà à l'œil comme plus intensément colorées que l'acridone, ont des courbes d'absorption assez semblables à celles des autres

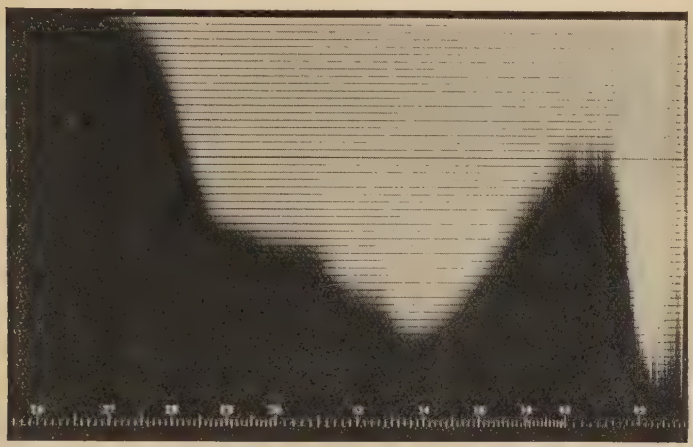


Fig. 29. — Hydroxy-2 acridone. 500 mg./litre.

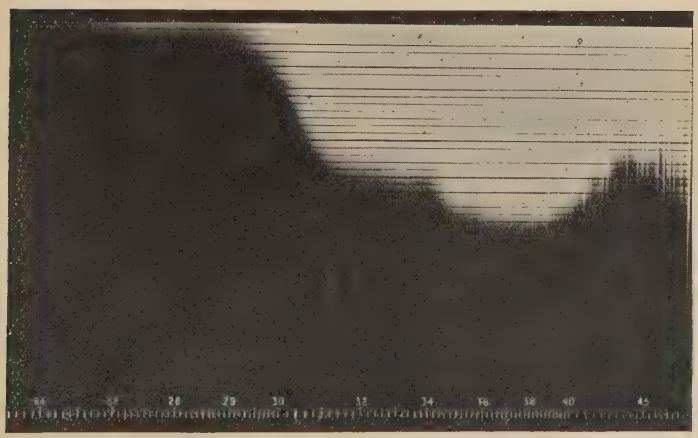


Fig. 30. — 2-Hydroxylate de sodium, solution aqueuse $pH = 11{,}0$. 500 mg. d'hydroxyacridone/litre.

dérivés acridoniques, mais déplacées par rapport à celles-ci vers le visible d'environ 400 mμ. Il n'est donc pas étonnant de voir le maximum de leurs spectres de fluorescence déplacé dans le même sens. La limite de sensibilité des plaques utilisées, et la dispersion du

spectrographe ne nous ont pas permis de vérifier complètement pour ces deux dérivés la correspondance entre la forme des courbes d'absorption et celle des courbes de fluorescence.

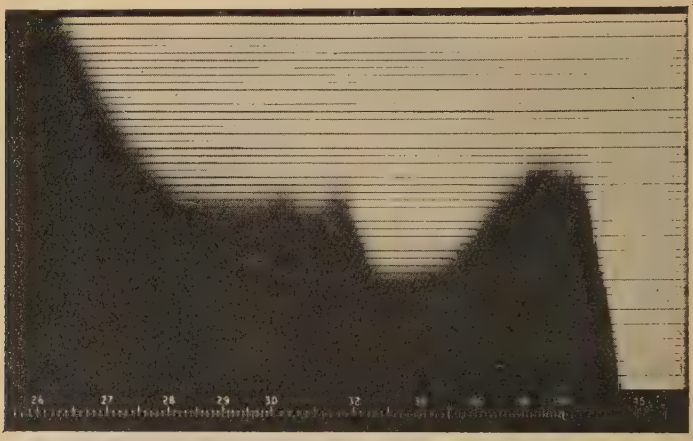


Fig. 31. — Hydroxy-4 acridone. 500 mg./litre.

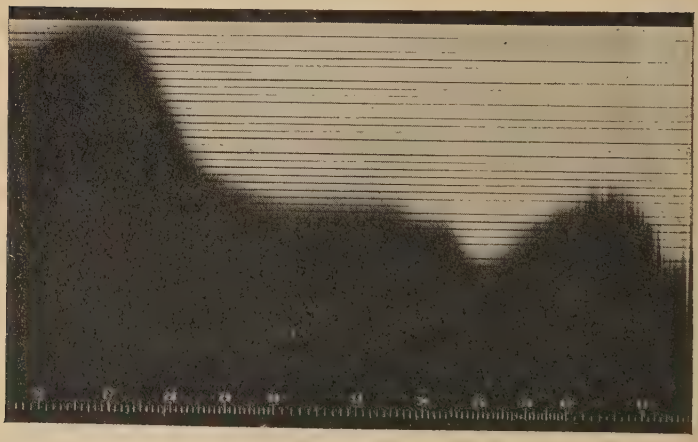


Fig. 32. — Acridone-4 hydroxylate de sodium, solution aqueuse $pH = 11{,}2$. 500 mg. d'hydroxyacridone/litre.

L'altération de l'amino-2 acridone, qui se traduit, comme nous l'avons vu, par une diminution de la fluorescence, détermine d'une façon tout à fait analogue une diminution de l'intensité de l'absorption ultra-violette des solutions d'amino-2 acridone.

Le blocage de la fonction amino par acétylation, en décalant le maximum d'absorption du côté des faibles longueurs d'onde, nous ramène à un type de courbe déjà rencontré. On retrouve pour ce

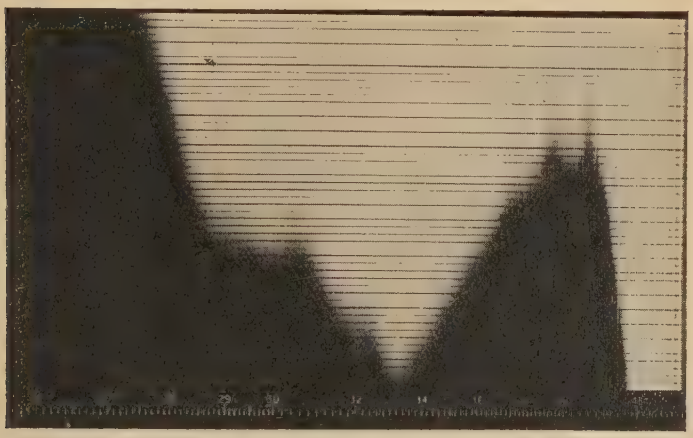


Fig. 33. — Méthoxy-2 acridone. 500 mg./litre.

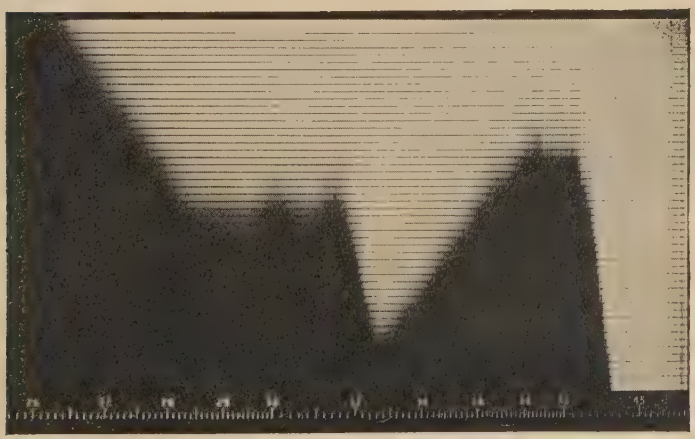


Fig. 34. — Méthoxy-4 acridone. 500 mg./litre.

produit la forme des courbes d'absorption relatives aux méthoxy-acridones. Celles-ci sont seulement un peu plus étalées du côté des grandes longueurs d'onde, ce qui est en accord avec les constatations

que nous avons faites sur la limite supérieure du spectre de fluorescence de l'acétylamino-2 acridone.

Nous avons vu que la fluorescence des molécules, sur lesquelles le substituant apporte une liaison d'électrovalence, est totalement diffé-

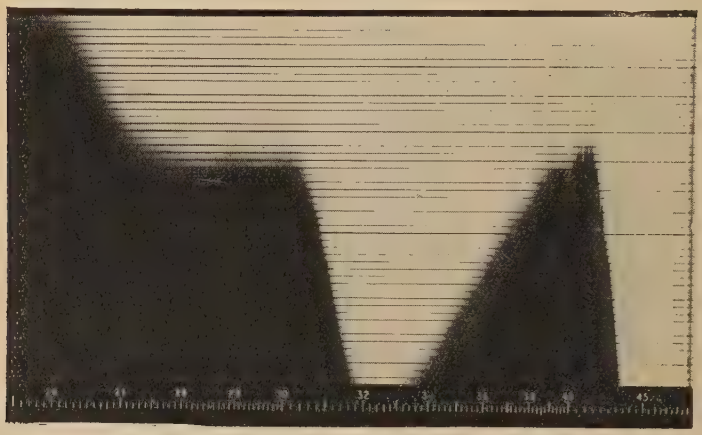


Fig. 35. — Acide acridone-4 carboxylique. 500 mg./litre.

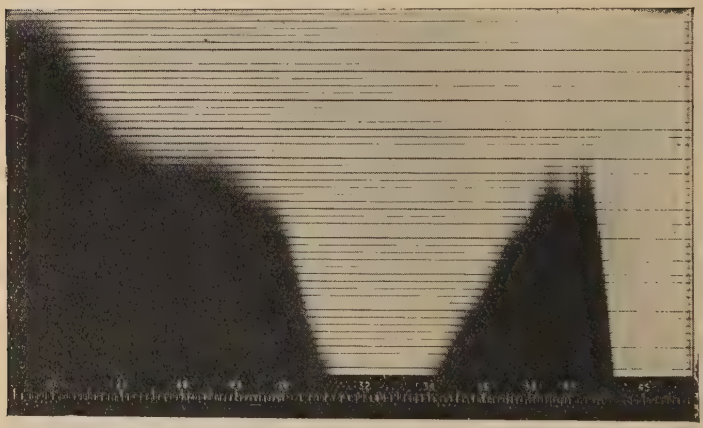


Fig. 36. — Acridone carboxylate de sodium, solution méthanolique. 250 mg. d'acide acridone-4 carboxylique/litre.

rente de celle des autres dérivés de la série, aussi bien du point de vue de la variation de son intensité avec la concentration, qu'en ce qui concerne son étude spectrographique. On aurait pu penser que la forme des courbes d'absorption présentait également une grande

différence, mais il n'en est rien, on retrouve sur les clichés d'absorption de l'acide acridone-4 carboxylique, sur ceux de ses sels, comme sur ceux du chlorhydrate d'aminoacridone, les deux maxima que nous avons signalés pour l'acridone, ses dérivés méthylés, ses dérivés

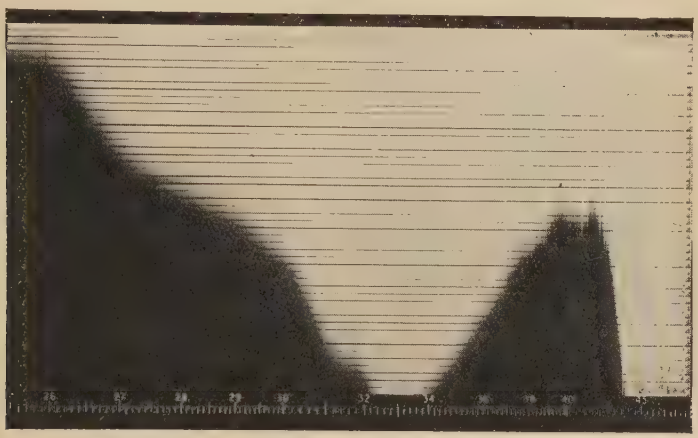


Fig. 37. — Acridone-4 carboxylate de sodium, solution aqueuse, pH = 10,9. 500 mg. d'acide acridone-4 carboxylique/litre.

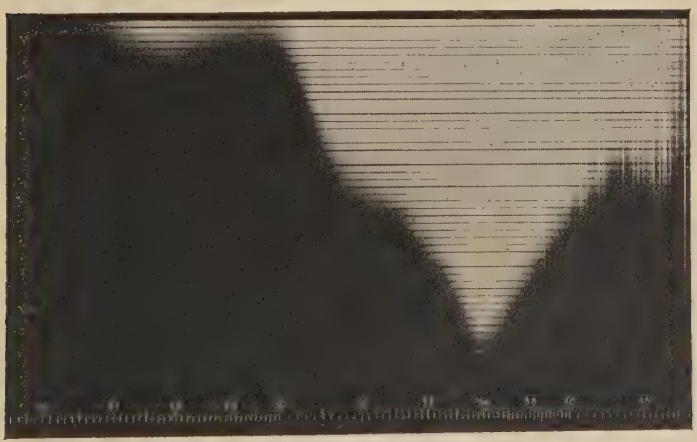


Fig. 38. — Amino-2 acridone. 500 mg./litre.

halogénés, hydroxylés, méthoxylés, seulement un peu décalés, vers 390 et 410 mμ.

Le fait de la présence d'une électrovalence n'influe donc pas sur l'absorption comme il le fait sur la fluorescence.

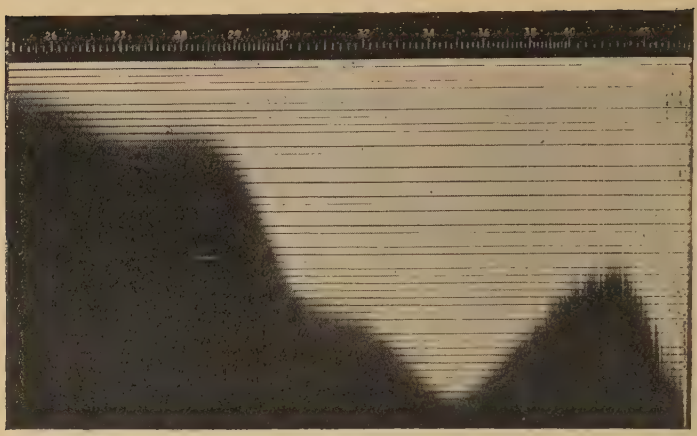


Fig. 39. — Amino-2 acridone. 500 mg./litre.
Solution méthanolique conservée 150 jours à la lumière solaire.

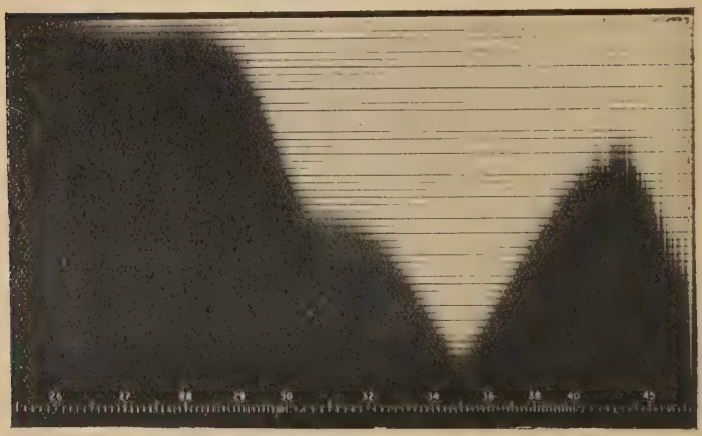


Fig. 40. — Amino-2 acridone. 500 mg./litre.
Solution méthanolique conservée 150 jours à l'obscurité.

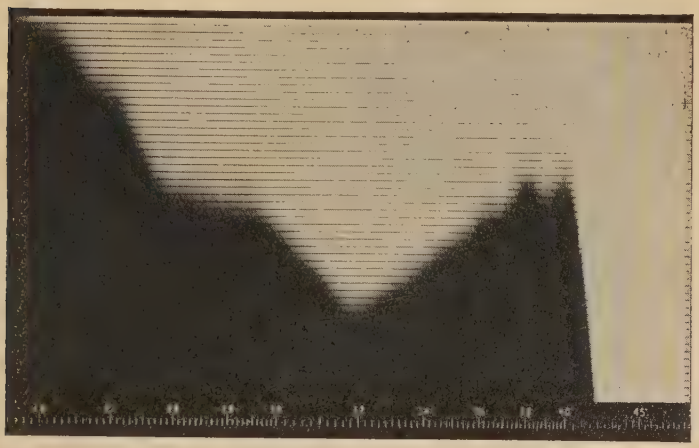


Fig. 41. — Acétylamino-2 acridone. 500 mg./litre.

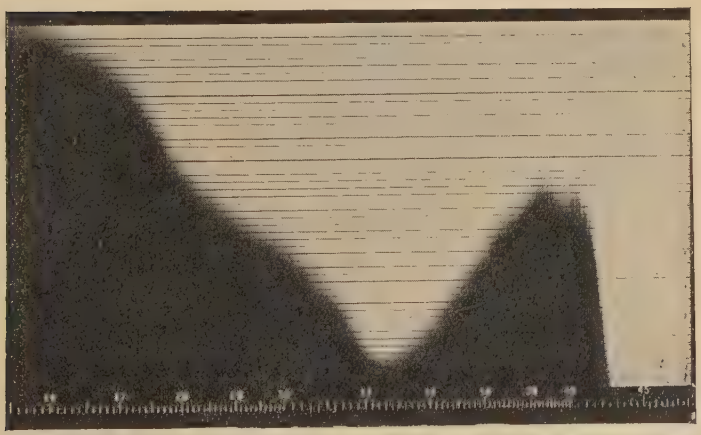


Fig. 42. — Chlorhydrate d'amino-2 acridone.
Solution aqueuse, pH = 1. 500 mg. d'aminoacridone/litre.

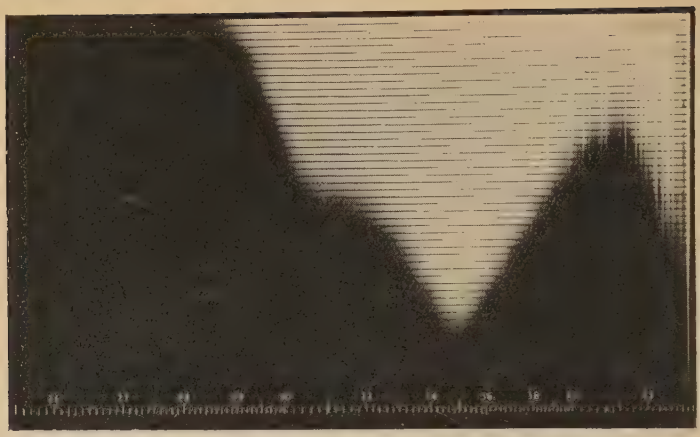


Fig. 43. — Diméthylamino-2 acridone. 500 mg./litre.

Conclusions. — La règle suivant laquelle le maximum de la courbe de fluorescence est lié à celui du maximum d'absorption, l'un étant séparé de l'autre par environ 200 mμ, se trouve vérifiée, si l'on n'exige pas de ce résultat une grande précision.

Par contre, la loi de symétrie ne semble que très approchée, et ne peut pas permettre de donner des précisions sur la courbe de fluorescence en ne connaissant que la courbe d'absorption. Aux deux maxima d'absorption voisins que l'on retrouve sur les clichés de presque tous les produits, ne correspond qu'un maximum de la courbe énergétique de fluorescence. On rencontre, d'autre part, dans d'autres séries, des cas où deux ou trois bandes de fluorescence correspondent à une seule bande d'absorption, si bien que si l'on veut admettre cette règle de symétrie, il faudrait l'énoncer sous une forme extrêmement vague, par exemple : « Lorsque la courbe d'absorption d'un produit fluorescent présente dans le proche ultra-violet un étalement vers les courtes longueurs d'ondes, il en résulte généralement un étalement comparable de la courbe de fluorescence dans le sens opposé ».

Il est indubitable que l'absorption soit en relation avec la fluorescence, mais des considérations sur l'absorption seule ne pourraient suffire à déduire des conclusions précises sur la fluorescence, comme le prouvent en particulier les exemples de l'acide acridone-4 carboxylique et de la méthoxy-4 acridone, dont les clichés d'absorption sont très semblables, mais dont les courbes de fluorescence ne présentent aucune similitude. Ce serait négliger l'influence prépondérante de la désactivation vibratoire de la molécule activée exposée aux rayons

ultra-violets, désactivation qui ne dépend pas de l'absorption. Il semble bien que la présence d'une liaison d'électrovalence agisse précisément sur cette phase de désactivation sans émission de radiation lumineuse.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Dans un premier mémoire nous avons examiné la préparation des dérivés de l'acridone portant un substituant en position déterminée et certaine. La méthode que nous avons employée dans ce but consiste à préparer un acide phénylanthranilique monosubstitué selon la méthode classique d'Ullmann, par condensation d'une molécule d'acide *o*-chloro benzoïque sur une molécule d'une amine aromatique primaire juxtanucléaire, monosubstituée en position ortho ou para. L'acide phénylanthranilique monosubstitué ainsi obtenu, par cyclisation ultérieure dans des conditions convenables, conduit à une acridone portant le même substituant en position 2 ou 4.

L'étude de la fluorescence que nous nous proposions, exigeait des produits de grande pureté, ce qui a demandé la mise au point d'une purification particulièrement soignée de chacun de nos dérivés.

Dans un second mémoire, nous avons déterminé la variation de l'intensité de la lumière de fluorescence en fonction de la concentration de nos produits, au moyen d'un fluoromètre original à deux cellules photoélectriques montées « en pont ». Nous avons pour chacun de nos produits, tracé les courbes indiquant la variation de l'intensité de la fluorescence en fonction de la concentration des solutions.

La vérification de la loi de Perrin, à partir d'une certaine concentration, nous a conduits à définir ce que nous avons appelé la « concentration optimum théorique ». La distinction de deux groupes de substituants s'imposait, selon que ces substituants introduisent ou non une liaison d'électrovalence dans la molécule; nous avons pu alors les classer dans chacun de ces deux groupes dans l'ordre des concentrations optimum de fluorescence des molécules qui les portent.

Nous avons enfin signalé dans ce chapitre l'emploi de notre fluoromètre en vue de déterminations analytiques quantitatives commodes applicables à des substances fluorescentes.

Dans la présente communication, nous avons décrit l'étude spectrographique de la fluorescence de chacun de nos dérivés. Un examen spectrosensitométrique détaillé des plaques photographiques que nous avons employées pour la spectrographie, réalisé par une méthode originale beaucoup plus précise que les méthodes habituelles de sensitométrie, nous a permis de tracer les courbes réelles de bril-

lance énergétique de fluorescence de nos dérivés, ainsi que leurs courbes visuelles de fluorescence.

A ce point de vue également, nous avons dû distinguer les substituants comportant une liaison d'électrovalence et ceux n'en comportant pas.

Par cet examen systématique d'une série chimique donnée, nous avons pu préciser de nombreux points qui dans des études antérieures, basées le plus souvent sur l'aspect de la fluorescence, avaient donné à leurs auteurs des résultats très imprécis.

Enfin, des essais de détermination de la zone ultra-violette la plus favorable à l'excitation de la fluorescence de nos dérivés, nous ont amenés à les étudier au point de vue de leur absorption et à comparer les courbes de fluorescence et les courbes d'absorption.

Il importe de souligner tout l'intérêt qu'il y aurait à entreprendre une étude semblable dans d'autres séries de produits fluorescents, tant au point de vue de l'influence de la nature du substituant sur la valeur de la concentration optimum, qu'à celui de la répartition spectrale de la lumière de fluorescence.

BIBLIOGRAPHIE

1. Andant. — In *Traité de Chimie Organique* de V. Grignard, 1936, **2**, 295.
2. Ley et Engelhardt. — *Z. Physik. Ch. A.*, 1910, **74**, 1.
3. Andant. — In *Traité de Chimie Organique* de V. Grignard, 1936, **2**, 303.
4. Martinet. — In *Traité de Chimie Organique* de V. Grignard, 1936, **2**, 720.
5. Meyer et Conzetti. — *Ber.*, 1899, **32**, 2103.
6. Feuerstein et Kostanecki. — *Ber.*, 1898, **31**, 712.
7. Ullmann. — *Ann.*, 1907, **355**, 312 à 371.
8. Nichols et Merrit. — *Phys. Rev.*, 1910, **3**, 376.
9. Lewschin. — *Zeitsch. Physik.*, 1931, **72**, 368.

Laboratoire d'Essais du Conservatoire des Arts et Métiers.
Service du Professeur Boutry.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CONSTITUTION ET DE LA FILIATION DES POLY ET MÉTAPHOSPHATES

Par Denise LAFORGUE-KANTZER

(25 Mai 1950)

RÉSUMÉ. — Une étude systématique des méthodes de préparation des polymétaphosphates conduit à une conception nouvelle : Toutes les propriétés s'interprètent par la considération de l'ion PO_3^- (où P n'est que tricoordiné) comme « accepteur ». La notion de degré de polymérisation et les structures sont discutées, les propriétés interprétées.

Principaux résultats expérimentaux : le *dimère* se forme toujours le premier. Propriétés. Comportement d'anhydride (déplacement d'un autre anhydride, fixation de groupements polaires). L'étude des courbes d'analyse thermopondérale permet de déceler des composés péritectiques et eutectiques. Etude de quelques complexes. Spectres X et infra-rouges des méta et polyphosphates alcalins.

INTRODUCTION

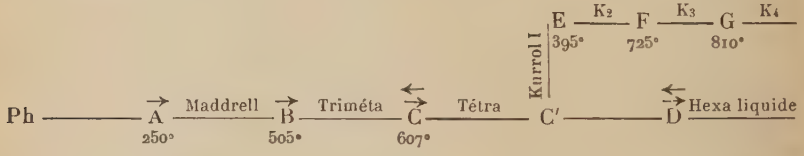
La famille des acides phosphoriques (ortho-pyro-méta) a toujours été considérée comme un groupe chimique homogène : la chimie classique les rattachait à l'anhydride phosphorique P_2O_5 et les faisait dériver par déshydratations successives de l'acide « normal » $P(OH)_5$, connu seulement par son chlorure d'acide PCl_5, où le phosphore serait pentavalent, et pentacoordiné.

Actuellement, les études de structure ont amené à considérer que le phosphore est généralement tétracoordiné ; les électrons de la couche M forment l'octet normal, correspondant à l'hybridation $3s - 3p$. Le cas du pentachlorure PCl_5 apparaît comme une exception.

Dans un travail récent, Daudel et Bellugue (1) ont fait les diagrammes moléculaires des acides du phosphore en calculant les électronégativités à l'aide de données thermiques. Ils partent des schémas classiques, et concluent encore que : « les acides phosphoriques forment un groupe parfaitement homogène, le phosphore se trouvant sensiblement dans le même état que dans P_2O_5, l'hydrogène et l'oxygène dans le même état que dans l'eau ».

Dans ce groupe, si les acides ortho- et pyrophosphoriques sont bien connus au point de vue chimique, l'acide méta- ou plus exactement *les* acides métaphosphoriques restent l'un des points obscurs de la chimie minérale. A une même formule brute PO_3M, correspondent de nombreuses substances, vitreuses ou cristallisées, de propriétés nettement différentes, et susceptibles de se transformer les unes dans les autres, plus analogues aux métavanadates et silicates qu'aux nitrates.

Le premier, P. Pascal en 1924 (2), a mis un peu d'ordre dans ce chaos de données discordantes, en établissant nettement une filiation entre les métaphosphates qui dérivent par chauffage de l'orthophosphate monosodique. Il résumait ses résultats dans le schéma devenu classique :



Depuis lors, la question n'a pas cessé d'être étudiée, et dans les dix dernières années ont paru plusieurs études d'ensemble (3) (4) (5) ainsi que de nombreux travaux d'intérêt théorique ou industriel.

Il subsiste néanmoins de nombreuses obscurités et des contradictions. Malgré les méthodes modernes mises en œuvre les problèmes actuels sont encore ceux qui arrêtaient, il y a cent ans, Fleitmann et Henneberg. Aucun fil directeur ne permet de se retrouver, de comprendre le mécanisme des transformations observées, ni d'apporter une contribution sérieuse à l'étude des liaisons du phosphore.

La présente étude montre que le groupement PO_3M, où le phosphore n'est que tricoordiné, et peut-être accepteur, tend à former des chaînes ou des cycles. Cette tendance — on le verra — explique :

1° un comportement parfois analogue à celui des anhydrides,

2° la formation de complexes,

3° les nombreuses formes physiques constatées, notamment les états vitreux ou sirupeux, lorsqu'il y a formation de chaînes, rappelant celles des éléments voisins : Si — S.

Elle éclaire en outre la question des polyphosphates.

Objet et plan de ce travail

La déshydratation de l'orthophosphate monosodique aboutit théoriquement aux métaphosphates de sodium, d'après le schéma :

$$PO_4NaH_2 \rightarrow P_2O_7Na_2H_2 \rightarrow PO_3Na.$$

Pourtant un grand nombre d'auteurs après Knorre ont préféré préparer ces corps à partir de mélanges en proportions variables d'orthophosphate disodique, ou de pyrophosphate neutre, et d'un sel d'ammonium. Il est remarquable qu'en opérant dans des conditions expérimentales très voisines — parfois d'ailleurs mal précisées — on ait pu obtenir pratiquement toutes les variétés de métaphosphates connues, dont certaines n'avaient pas été signalées dans la déshydratation directe de l'orthophosphate. On n'a pourtant jamais étudié systématiquement cette méthode de préparation, ni le rôle exact des sels d'ammonium. La première partie de ce travail consiste précisément dans cette étude, suscitée par l'observation d'anomalies et d'irréproductibilités apparentes dans la préparation des métaphosphates.

Les résultats obtenus ont amené à reprendre de plus près l'étude de la déshydratation de l'orthophosphate monosodique, pour essayer d'y mettre en évidence, au moins à l'état de traces, les formes de métaphosphates qui peuvent être isolées par une autre méthode.

Par ailleurs la formation de quelques complexes à partir de méta- et de polyphosphates a été suivie et interprétée.

Enfin les résultats obtenus, complétés par l'étude des spectres d'absorption infra-rouge, permettent de discuter la structure moléculaire de ces corps.

L'étude des formes vitreuses, malgré son intérêt théorique et pratique, est délibérément laissée de côté ici. Elle sera reprise ultérieurement et conduira à revoir un certain nombre de travaux qui méconnaissent cette structure vitreuse. Je me suis donc bornée en général, ici, à l'étude des sels de sodium cristallisables en utilisant les recoupements de diverses méthodes physiques : études thermiques différentielle et thermopondérale, électrochimie, cryoscopie, rayons X, infra-rouges, etc...

L'objectif essentiel dans ce travail a été l'étude du *processus de transformations* et de leur mécanisme, l'établissement des *structures* et des *filiations* en les rattachant aux vues actuelles sur les liaisons du phosphore et de ses homologues.

CHAPITRE PREMIER

MÉTHODES UTILISÉES

Pour dégager l'exposé ultérieur, des remarques sur les principales méthodes et les appareils utilisés au cours de ce travail, ont été réunies dans ce premier chapitre :

I. — Méthodes d'analyse et de contrôle des produits obtenus.

Pour identifier le produit obtenu j'ai utilisé simultanément plusieurs procédés qui m'ont, en outre, permis dans certains cas d'obtenir des renseignements sur les structures.

a) Analyse chimique. — Les études analytiques ont porté soit sur les produits bruts des préparations, soit sur des échantillons de produits purs, isolés et purifiés par cristallisation fractionnée par l'alcool.

1° *Précipitations caractéristiques.* — Le nitrate d'argent permet de caractériser les orthophosphates (jaune), les trimétaphosphates (soluble), les pyro et métaphosphates autres que le trimère (blancs).

Le chlorure lutéocobaltique donne un précipité soyeux caractéristique avec le pyrophosphate tétrasodique.

2° *Gravimétrie.* — L'analyse gravimétrique ordinaire présente ici d'assez graves causes d'erreurs :

1° La transformation en orthophosphate, par ébullition avec l'acide nitrique, n'est pas totale.

2° Le dosage du sodium soit par le réactif de Blanchetière, soit à l'état de sulfate, est toujours entaché d'erreur.

3° L'oxygène n'est pas dosable directement.

Par suite, la détermination du rapport P/Na, n'a qu'une valeur de vérification ; de même le rapport P_2O_5/H_2O — où H_2O représente l'eau de cristallisation du sel — ne permet d'avoir rapidement des renseignements sur la nature du phosphate étudié que dans les cas simples seulement.

Les méthodes qui ont été proposées pour séparer les méta d'un mélange d'ortho-pyro- et métaphosphates ne sont pas valables dans le cas général : elles ne s'appliquent qu'à certains métaphosphates bien déterminés, comme il a été dit dans un travail antérieur (7).

b) Méthodes physiques.

1° *Acidité.* — Le pH des corps étudiés, en solution aqueuse à 10 o/o environ, a toujours été déterminé, le plus souvent par colorimétrie :

acide : pyro disodique ;

pH 5 : diméta soluble et sel de Maddrell ;

neutre : triméta ;

alcalins : pyro tétrasodique-tétraméta-hexaméta-triphosphate.

Les courbes complètes de titrage potentiométrique permettent de caractériser certains polymères comme on l'a montré précédemment (7).

2° *Rayons X.* — Les diagrammes de poudre Debye-Scherrer de tous les échantillons, réalisés au moyen d'un tube C. G. R. à anticathode de cuivre, ont permis d'identifier des corps avec des composés déjà connus, de déceler des mélanges, de suivre les transformations au cours des traitements thermiques, de caractériser de nouveaux composés. Malheureusement, il n'a pu s'agir d'une méthode proprement cristallographique : les phosphates étudiés ici appartiennent à des systèmes cristallographiques trop compliqués pour que les diagrammes de poudre donnent des renseignements précis sur leur structure, et les cristaux obtenus étaient trop petits et trop mal formés pour se prêter à une étude par cristal tournant.

Précision. — Dans ces conditions une précision de quelques o/o suffisait, la détermination du diamètre des anneaux pouvait être faite simplement à o,5 mm. près. La machine à diviser n'a été utilisée pour les pointés que dans des cas très rares.

L'interstice d des plans qui ont produit l'anneau de diamètre l avec un rayonnement X de longueur d'onde λ, est donné par la relation $d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$, avec $\theta = \frac{l}{2R}$, R étant le rayon de la chambre photographique.

Donc l'erreur relative commise sur d est :

$$\left|\frac{dd}{d}\right| \leqslant \left|\frac{d\lambda}{\lambda}\right| + \left|\frac{d \sin \theta}{\sin \theta}\right|.$$

Comme λ et sin θ peuvent être connus avec toute la précision voulue ;

$$\left|\frac{dd}{d}\right| \leqslant \left|\frac{d\theta}{\theta}\right| \leqslant \left|\frac{dl}{l}\right| + \left|\frac{dR}{R}\right|.$$

On connaît le périmètre de la chambre à mieux que o,5 mm. près.

Pour un anneau de diamètre 30 mm. et une chambre de périmètre 240 mm. :

$$\left|\frac{dd}{d}\right| \leqslant \frac{0,5}{30} + \frac{0,5}{240} = \frac{4,5}{240} < \frac{2}{100}.$$

3° *Cryoscopie.* — Les masses moléculaires ont été déterminées par mesures cryoscopiques :

a) Dans l'eutectique SO_4Na_2,H_2O : température trouvée, pour l'eutectique : — 1°14 (Chrétien (8) : — 1°14 ; Berkeley (9) : — 1°2 ; Doucet (10) : — 1°1350 ± 0,0003).

b) Au point de transition du sulfate de sodium, par la méthode de Pierret (11). Trouvé : $t° = 32°39$ (Pierret : $t° = 32°383$).

La constante cryoscopique mesurée au moyen du chlorure de sodium, à des concentrations différentes et extrapolée à concentration nulle a été trouvée égale à 1 780 (Muller : 1 740-1 840) (Doucet : 1 720) pour l'eutectique du sulfate de sodium ; pour l'eutectique du nitrate de potassium : 1 650.

Les déterminations de masse moléculaire sont faites en extrapolant à concentration nulle la valeur du rapport $c/\Delta t$, comme le conseille Doucet (15). Les calculs d'erreur faits dans chaque cas, ont montré que pour les cas les plus défavorables l'erreur relative sur la masse moléculaire était inférieure à 5 o/o.

II. — Méthodes de préparation et d'étude thermique.

J'ai utilisé trois types de fours :

1° Pour les premiers essais, et pour les chauffages à température donnée, le four électrique horizontal I bien calorifugé permet de monter à 650° ; la vitesse de chauffe est réglée approximativement au moyen d'un rhéostat à curseur ; la température peut être maintenue constante à 3° près par un régulateur au mercure monté sur un circuit de relais. La température est repérée grâce à un couple thermoélectrique chromel-alumel, gainé de silice, relié à un millivoltmètre de sensibilité variable. Le même four permet de faire des analyses thermiques différentielles.

2° Ce dispositif ne suffisant pas pour avoir des montées en température linéaires et bien reproductibles, j'ai utilisé un four II à programme imposé — système Chevenard. Les cames correspondant aux vitesses de chauffe, aux températures finales, et aux durées de palier voulues étaient taillées dans des feuilles d'aluminium épais, polies chaque fois pour éviter les mauvais contacts.

Ce dispositif permet de faire varier à volonté les différents facteurs d'un chauffage et d'étudier ainsi un système point par point. Mais cette méthode d'étude discontinue laisse toujours l'éventualité que des corps existant dans un domaine très étroit passent inaperçus ; en outre, elle est fort longue.

3° Pour connaître exactement les transformations d'un mélange en fonction de la température, il était souhaitable d'opérer en continu

et avec une méthode d'enregistrement : La thermobalance de Chevenard (1) permet de connaître les pertes de poids à chaque instant. Les anomalies de la courbe décelant la formation de nouveaux corps permettaient de savoir à quelle température exacte il fallait porter le mélange, dans le four I, pour étudier le composé intermédiaire. L'enregistrement était toujours contrôlé par des pesées du creuset faites avant et après l'expérience, et le résidu identifié au moins par son diagramme de Debye-Scherrer.

Étude des courbes enregistrées. — Connaissant la sensibilité de la balance, enregistrée sur chaque courbe (2 à 3 cm./50 mg.), il suffit de mesurer les différences d'ordonnées entre les paliers ou les points singuliers pour déduire les pertes de poids subies entre les instants correspondants. Les abscisses sont proportionnelles au temps. D'autre part, de la courbe température/temps, tracée point par point au cours de l'expérience, on passe à la courbe perte de poids/température.

Les causes d'erreur sont de deux ordres : pointés sur la courbe et détermination des points singuliers : une première difficulté réside dans la détermination de l'axe des temps, donné soit par le bas de la feuille de papier, soit par une horizontale à poids constant qui ne peut guère excéder quelques millimètres de longueur; l'expérience montre toutefois que cette erreur n'excède pas 1 mm. au maximum sur la totalité de la courbe. Les lectures se font à 0,5 mm. près si l'on utilise une simple règle graduée, soit à $\frac{0,5}{2,5} \times 50 = 1$ mg. près; avec une machine à diviser on a le 1/50 mm. soit 4/100 mg.

La détermination des points singuliers est plus difficile, surtout lorsque le système est complexe et que plusieurs dissociations se superposent. Dans ce cas, j'ai obtenu une détermination plus précise de ces points en effectuant la transformée logarithmique de la courbe : On obtient une ligne brisée dont les sommets nettement déterminés correspondent aux points singuliers de la courbe initiale : en effet, s'il s'agissait de la décomposition d'un seul corps, à température constante, chaque portion de courbe serait une exponentielle et sa transformée une droite. Vallet (12) a montré qu'on pouvait se ramener à des droites, pour des décompositions en températures linéairement croissantes, en portant comme coordonnées : log. $1/x$ et $u = a^{\alpha(\theta - \theta_0)}$ où x est la fraction non décomposée et θ la température, a et α des constan-

---

(1) Je remercie vivement MM. les Directeurs et Chefs de travaux du Laboratoire des Traitements chimiques, du Laboratoire de Chimie de l'Ecole des Mines, du Laboratoire de minéralogie du Muséum, ainsi que M. Cl. Duval, qui ont bien voulu m'accueillir et m'autoriser à utiliser leurs thermobalances et fours.

tes. Tant que $\theta - \theta_0$ reste petit, u est de la forme : $u = a + b\,(\theta - \theta_0)$. En fait, ici, il s'agit de mélanges et les décompositions chevauchent : la transformation mathématique n'est donc pas rigoureuse ; mais en première approximation, elle donne de bons résultats. Il ne faut pourtant pas l'appliquer automatiquement sans se référer à la courbe initiale qui donne l'allure du phénomène.

A titre d'exemple, la figure 1 donne une courbe d'enregistrement

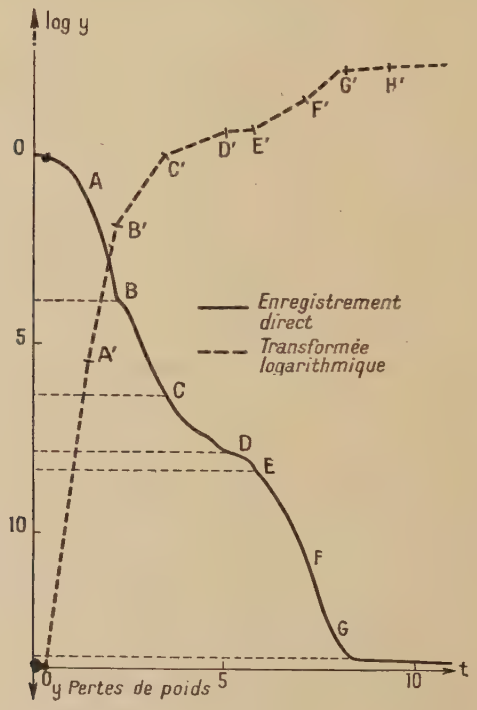


Fig. 1.

direct, et sa transformée logarithmique. Sur le tableau I on a porté les ordonnées des points singuliers déterminés par l'une et l'autre méthode.

La définition des points singuliers n'excède donc pas 0,5 à 1 mm. sur la courbe (soit 1 à 2 mg.), lorsque les transformations sont complexes et qu'il n'y a pas de paliers nets. L'intérêt principal de la transformation logarithmique est de faire apparaître nettement des points singuliers qui passeraient inaperçus.

Tableau I

Les pointés sont rapportés à la courbe initiale. Les distances en millimètres sont comptées sur l'axe des ordonnées (axe vertical des pertes de poids) à partir de l'origine de la courbe.

	Pointés directs (lecture faite à 0,5 mm. près) (en mm.)	Pointés sur la transformée logarithmique (en mm.)
A	—	11
B	38	37,5
C	63,5	64
D	78	78
E	83	82
F		107
G		128
H	132	133

L'existence de ces points singuliers et l'allure de la courbe à leur voisinage sont particulièrement importantes pour l'étude d'un mélange (Cf. démonstration, p. 849).

Analyse thermique différentielle

Le dispositif réalisé est le plus simple possible : le four 1 a servi dans tous les cas.

Précision. — Sur le millivoltmètre A du couple ordinaire on peut lire 1/4 division de l'appareil soit :

en dessous de 500° : 0,05 mv., soit 1°25, ce qui est de l'ordre de la définition de la température à l'intérieur du four ;

au-dessus de 500° : 0,25 mv., soit 6°25.

Le millivoltmètre du couple différentiel permet de lire 1/40 mv., soit 0°6 sensiblement.

Les masses initiales de l'ordre de 10 g. permettent d'avoir des phénomènes visibles. Au cours des transformations étudiées il y a généralement décomposition partielle du système, et diminution de masse : l'échauffement est donc, toutes choses égales d'ailleurs, de plus en plus rapide, par rapport à celui de l'alumine de référence. A cet effet s'ajoute la variation de capacité calorifique lorsque la nature du produit étudié se modifie. Il en résulte un déplacement d'ensemble de la courbe d'analyse thermique.

En opérant avec des masses, et dans des conditions de chauffage variables, j'ai vérifié que ce phénomène n'est nullement gênant pour la détermination des accidents de la courbe.

Lorsqu'on utilise des vitesses de chauffe assez grandes, les maxima sont fortement décalés : on a observé des retards de l'ordre de 45°,

pour des vitesses de 250°/h, mais l'apport de chaleur est suffisant pour que toute l'énergie ne soit pas dissipée par rayonnement, et que les crochets soient nets.

Les températures obtenues pour les maxima et minima ont toujours été corrigées en tenant compte de cet écart, mesuré par la hauteur du crochet, par rapport à la position d'équilibre voisine.

III. — Détermination des structures.

1° Outre l'étude *des spectres de poudre Debye-Scherrer*, déjà signalée, de précieux renseignements sur la structure ont été fournis par l'examen des *spectres d'absorption infra-rouge*. Le spectrographe utilisé était un appareil de Beckmann (1) enregistreur.

2° *Etude électrochimique de la formation de complexes.* — Dans le cas des complexes ferriques, la méthode classique, consistant à utiliser une électrode du métal complexé n'est pas utilisable, le fer donnant lieu à de nombreuses anomalies (13). Aussi ai-je mesuré le potentiel d'oxydo-réduction : ion M^{+n}/métal complexé M, au moyen d'une électrode inattaquable : Une demi-pile constituée par une électrode de platine poli plongeant dans la solution étudiée est opposée à une demi-pile de référence au calomel. La différence de potentiel est mesurée par comparaison avec une pile-étalon au moyen d'un potentiomètre au 1/10 mv. dont l'appareil de zéro est un galvanomètre à cadre mobile, sensible à 10^{-9} A.

La solution complexante est ajoutée goutte à goutte au moyen d'une burette graduée au 1/10 cm^3.

Si on a la précaution de maintenir le *p*H constant pour éviter une variation du potentiel d'oxydo-réduction E en fonction du *p*H, la courbe $E = f(v)$, où v est le volume de solution complexante ajouté, donne sensiblement l'allure de la courbe $\log | M^{+n} | = f(c)$, où c est la concentration totale en ion complexant.

Ceci est vrai, lorsque l'anion complexe formé est sans influence sensible sur la valeur du potentiel d'oxydo-réduction (14).

Au voisinage du point équivalent, la concentration en ion libre (M^{+n}) varie très vite, et des variations de la courbe $E = f(v)$ on peut déduire simplement le moment où se forme le complexe, donc sa formule.

---

(1) Je remercie M. Barchewitz qui a bien voulu m'autoriser à utiliser le spectrographe du laboratoire des travaux pratiques de physique du P.C.B. et m'a donné de nombreux conseils, ainsi que Mlle Rossetti et M. Henri dont la collaboration technique m'a été précieuse.

CHAPITRE II

ÉTUDE DU MÉLANGE PO_4Na_2H — NO_3NH_4

I. — Introduction.

La dissociation thermique de l'orthophosphate monosodique aboutit en général à des mélanges de métaphosphates qu'il est difficile de séparer. On a souvent depuis Knorre préféré partir d'un mélange de sels d'ammonium et d'orthophosphate disodique (auquel on a parfois substitué son produit de déshydratation : le pyrophosphate tétrasodique) ; les divers auteurs ont décrit différents polymères, obtenus en faisant peu varier les conditions expérimentales.

Travers et Chu (15) préparent un *dimétaphosphate* en chauffant à 250° dans le vide, pendant 8 heures, un mélange constitué de 5 parties de phosphate disodique (PO_4Na_2H, $12H_2O$), 1 partie de nitrate d'ammonium et 1 partie de chlorure d'ammonium, tandis que Bonneman (16) par le même procédé n'a pu recueillir que le trimère et, dans certains cas, le triphosphate $P_3O_{10}Na_5$

Knorre (17) obtenait le *trimère* par chauffage à 300° pendant 6 heures d'un mélange soit de 60 g. d'orthophosphate disodique et de 17 g. de nitrate d'ammonium — soit de 9 g. de pyrophosphate neutre et de 4 g. de chlorure d'ammonium.

R. Réchid (18) prépare ce même sel par chauffage lent à 260° du pyrophosphate et du nitrate. Cet auteur décrit également un *hexamère*, obtenu en portant en 10 heures à 280° et maintenant à cette température pendant 5 jours un mélange analogue à celui de Knorre où seules les proportions diffèrent (3 parties de phosphate, 1 partie de nitrate) ou encore par chauffage rapide de pyrophosphate et de nitrate maintenus 5 heures à 300°.

Le « trimétaphosphate » est préparé avec certitude par les diverses méthodes indiquées ; au contraire la validité de la méthode de Travers et Chu a été mise en doute, et il ne semble pas que d'autres auteurs aient réussi à repréparer l'hexamère cristallisé de R. Réchid.

Même dans le cas du trimétaphosphate de très légères modifications expérimentales entraînent des variations considérables du rendement : il peut notamment se former un peu d' « insoluble de Maddrell » (19). Ce fait a été reconnu par tous ceux qui ont essayé ces préparations. Cependant, aucune étude systématique du mélange dit « de Knorre » n'a été faite. En particulier le rôle du sel d'ammonium n'a jamais été complètement élucidé. A ce sujet, Travers et Chu expliquent (5) que « si l'on chauffe de l'orthophosphate secondaire avec un sel d'ammonium, on forme de l'orthophosphate primaire

par suite de la dissociation de NO_3NH_4 et de la mise en liberté d'acide. PO_4H_2Na à l'état naissant se déshydrate plus facilement ».

Cette explication paraît insuffisante car une déshydratation « plus facile » ne suffit pas à expliquer la présence d'un sel unique au lieu des mélanges fournis par la dissociation du phosphate monosodique, d'autre part, on passe nécessairement par le pyrophosphate acide « naissant » et c'est lui qui se déshydrate en métaphosphate.

P. Bonneman complète l'interprétation : « s'il y a volatilisation d'une partie des sels d'ammonium, dit-il, le méta formé se combine à l'excès de pyrophosphate pour donner du triphosphate ». R. Réchid avait déjà fait état implicitement de la formation de pyrophosphate tétrasodique au cours de la préparation de l'hexamère : « Lorsque le second réactif (chlorure de cobaltihexammine) ne donne aucun précipité soyeux caractéristique des pyrophosphates — dit-elle — on peut conclure à l'achèvement de la transformation » ; mais le schéma global proposé :

$$PO_4Na_2H + NO_3NH_4 \rightarrow PO_3Na + NO_3Na + NH_3 + H_2O \qquad (1)$$

n'explique pas la formation intermédiaire de ce pyrophosphate.

Quant au schéma plus développé qui est suggéré, il ne serait pas admissible :

$$\left\{\begin{array}{rl} PO_4Na_2H \rightarrow & P_2O_7Na_4 + H_2O \qquad (2) \\ P_2O_7Na_4 + 2NO_3NH_4 \rightarrow & 2PO_3Na + 2NO_3Na + 2NH_3 + H_2O \qquad (3) \end{array}\right.$$

En effet R. Réchid signale — et on le vérifie aisément — un fort dégagement d'ammoniac dès 110° ; or à cette température la formation du pyrophosphate tétrasodique n'est pas amorcée (vers 220°-250° seulement). Le pyrophosphate ne pourrait alors exister que dans le cas d'une teneur en nitrate insuffisante pour réaliser entièrement la réaction (1) ; or les proportions utilisées sont largement excédentaires en nitrate.

Par ailleurs, tous les auteurs ont paru considérer le nitrate de sodium formé comme évidemment inerte aux températures atteintes. Il ne semble pas qu'on l'ait jamais dosé dans les produits bruts finaux.

Je me suis proposé d'étudier le système PO_4Na_2H aq. — NO_3NH_4, d'élucider le processus des transformations, et par suite de déterminer les conditions optima de préparation d'un métaphosphate donné.

II. — Principaux facteurs.

Une première étude, réalisée au moyen du four électrique ordinaire I, m'a permis de dégager les cinq facteurs essentiels de ces réactions complexes :

1° proportions du mélange ;
2° vitesse de chauffe ;
3° température finale atteinte ;
4° durée du palier de température ;
5° tension de vapeur d'eau de l'atmosphère du four.

Les conditions de dissociation du nitrate d'ammonium ont paru dès l'abord jouer un rôle prépondérant.

Une étude systématique de l'influence de ces différents facteurs s'imposait, bien que fort longue (une transformation complète dure dans certains cas 8 jours).

III. — Étude systématique.

Remarque. — L'influence de la vapeur d'eau n'a pas été étudiée systématiquement : des essais préalables ont montré que les températures de formation étaient seulement légèrement décalées sans altération de l'allure des phénomènes.

J'ai admis que pour des fours semblables (dimensions, inertie, etc.) et dans des conditions analogues, la teneur en eau de l'atmosphère du four était sensiblement constante d'une expérience à l'autre.

Les expériences ont été réalisées avec un four Chevenard à cycle thermique imposé :

a) Température finale. — C'est *a priori* le principal facteur.

1. Dans une trentaine d'expériences, la vitesse de chauffe étant constante et grande (100°/heure), le palier de température de 24 heures, les proportions, celles d'un mélange à poids égaux, soit en rapport de molécules : $\frac{NO_3NH_4}{PO_4Na_2H} = 4{,}47$, on a recueilli les produits suivants :

Température	Nature du phosphate
$t < 236°$	Pyro disodique
$236° < t < 250°$	Pyro tétrasodique
$250° < t < 305°$	Trimétaphosphate
$305° < t$	Triphosphate.

Remarque. — Si l'on admet les hypothèses de R. Réchid (18) et P. Bonneman (16) schématisées comme suit :

$$PO_4Na_2H \rightarrow P_2O_7Na_4$$

avec simultanément :

$$\text{ou :} \quad \begin{cases} P_2O_7Na_4 + NO_3H \rightarrow P_2O_7Na_2H_2 \rightarrow PO_3Na \\ PO_4Na_2H + NO_3H \rightarrow P_2O_7Na_2H_2 \rightarrow PO_3Na \end{cases}$$

et :

$$PO_3Na + P_2O_7Na_4 \rightarrow P_3O_{10}Na_5$$

il faut, si l'on veut obtenir un métaphosphate pur, éviter la formation de triphosphate, donc éviter que du pyrophosphate neutre ne subsiste; d'où la nécessité d'utiliser un excès de nitrate d'ammonium pour acidifier tout le pyrophosphate. En fait, cette interprétation est erronée comme on le verra plus loin.

2. Quelles que soient la teneur en nitrate ou la vitesse de chauffe, la même évolution se produit : on arrive toujours finalement au triphosphate : les températures de transformation seules sont décalées, définissant, dans un graphique à trois dimensions (température, vitesse, proportions) des zones d'existence pour chacun des phosphates signalés.

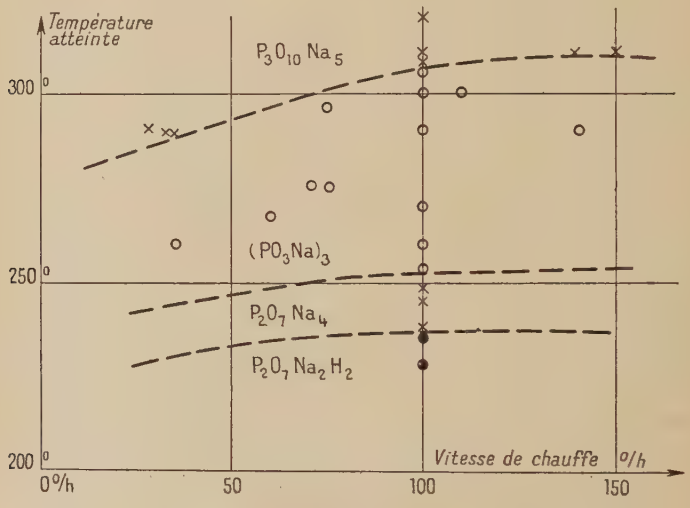


Fig. 2. — *Influence de la vitesse de chauffe*
(Rapport des nombres de molécules de nitrate et de phosphate = 4,47).

b) Vitesse de chauffe. — Plus le chauffage est lent, plus est basse la température à laquelle on peut avoir un composé donné. Les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure 2 : les zones sont approximativement tracées pour une valeur constante des proportions du mélange. En extrapolant à vitesse nulle, on obtiendrait les températures vraies des domaines d'existence. Du graphique, il ressort que l'influence de la vitesse est assez faible.

Exemple : toutes choses égales d'ailleurs :

à 289° avec une vitesse V = 35°/heure on obtient du triphosphate ;
à 289° avec une vitesse V = 100°/heure on obtient du trimétaphosphate.

c) Proportions du mélange. — Plus la teneur en nitrate est grande plus l'évolution est rapide (fig. 3).

Avec une vitesse de chauffe de 35°/heure au bout de 40 heures à 260°, on obtient les résultats suivants :

Rapport $\frac{NO_3NH_4}{PO_4Na_2H}$	Produit obtenu
—	—
0,74	Pyro disodique
1,49	Mélange de *p*H 5,3
3,74	Pyro tétrasodique
4,36	Triméta.

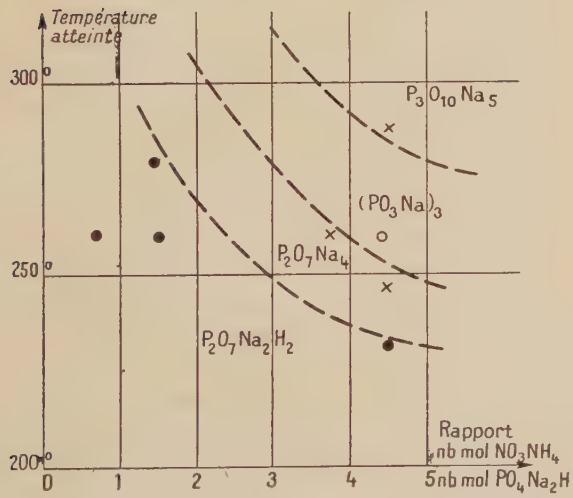


Fig. 3. — *Influence des proportions du mélange* (Vitesse de chauffe = 35°/h.).

d) Durée du palier. — Elle a varié de quelques minutes à 8 jours : sans aucune influence sur l'évolution, elle permet l'achèvement des transformations en cours à une température donnée.

En résumé, connaissant les nappes de surface qui limitent les zones d'existence des différents composés qui apparaissent au cours de l'évolution du mélange, on peut se placer dans les conditions optima de préparation pour chacun d'eux.

Pour avoir des chances d'isoler des formes intermédiaires, il y a intérêt à ralentir la vitesse de chauffe, et simultanément à diminuer la teneur en nitrate — ce qui entraîne à prolonger le palier de température.

Discussion. — Quelles que soient les conditions expérimentales, on retrouve toujours la succession : pyro disodique-pyro tétrasodique-triméta-triphosphate, qui est en contradiction avec le schéma admis initialement, en effet :

1. Le pyrophosphate tétrasodique ne peut être décelé qu'après la disparition du pyro disodique, et ne coexiste jamais en quantité

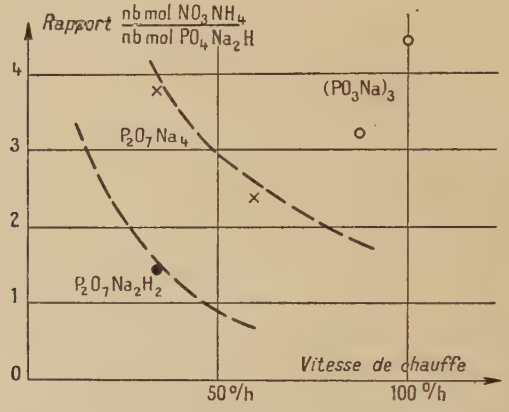


Fig. 4. — *Zones d'existence des phosphates à température constante* : 265°.

appréciable avec le trimétaphosphate ; or si l'on admet que le phosphate initial se transforme selon deux processus entièrement indépendants, partiellement en pyro tétrasodique par déshydratation, et partiellement en pyro disodique par action du nitrate d'ammonium, puis en trimétaphosphate, on devrait nécessairement observer simultanément le pyrophosphate tétrasodique et l'un ou l'autre des produits de la deuxième réaction.

2. Le pyrophosphate tétrasodique a disparu depuis longtemps au moment de la formation du triphosphate, ce qui est en contradiction avec l'hypothèse de P. Bonneman. Cet auteur n'a d'ailleurs jamais réussi à préparer le triphosphate par action directe de pyro et de trimétaphosphate. Au contraire, il trouve dans les produits de décomposition du triphosphate un mélange de pyro et de *dimétaphosphate*, non de trimère.

Si cette forme trimère est la seule forme de métaphosphate qu'on obtienne avec un bon rendement et dans un domaine de température étendu, par cette méthode, on recueille fréquemment des traces d'autres formes, notamment de sel insoluble. L'existence de ces polymères, elle aussi, doit être interprétée.

3. Enfin, vers les plus hautes températures (300°-400°) le dégagement de vapeurs nitriques, très sensible même lorsque le nitrate est en quantité calculée, suggère une décomposition du nitrate de sodium formé. Cependant, normalement, dans ces conditions de température, le nitrate de sodium n'est pas décomposé.

IV. — Etude thermopondérale.

Pour lever ces difficultés, comprendre le processus des réactions et mettre en évidence les produits intermédiaires éventuellement formés, il devenait nécessaire de suivre le système de façon continue, en connaissant par exemple a chaque instant les pertes de poids.

Des enregistrements thermopondéraux ont permis une interprétation entièrement nouvelle de phénomènes.

Dans une première série, les expériences ont été conduites sur des mélanges à poids sensiblement égaux, avec des vitesses variables mais assez rapides (50°/heure à 150°/heure).

1° Lorsque le produit ultime recueilli est du trimétaphosphate, l'allure des courbes enregistrées (fig. 1) est parfaitement interprétée par le schéma généralement admis :

a) Déshydratation puis acidification de l'orthophosphate disodique hydraté :

$$PO_4HNa_2,\ 12H_2O \rightarrow PO_4HNa_2 + 12H_2O$$
$$PO_4HNa_2 + NO_3NH_4 \rightarrow PO_4H_2Na + NO_3Na + NH_3$$

b) Décomposition de l'orthophosphate monosodique en pyrophosphate disodique, puis en métaphosphate, avec décomposition et volatilisation du nitrate d'ammonium en excès :

$$2PO_4H_2Na \rightarrow P_2O_7Na_2H_2 + H_2O$$
$$P_2O_7Na_2H_2 \rightarrow 2PO_3Na + H_2O$$
$$xNO_3NH_4 \rightarrow xNH_3 + \frac{x}{2}H_2O + \frac{x}{2}N_2O_5$$

On observe, en quantité stœchiométrique les dégagements prévus :

$$12H_2O - NH_3 - \frac{1}{2}H_2O - x\left(NH_3 + \frac{1}{2}H_2O + \frac{1}{2}N_2O_5\right) - \frac{1}{2}H_2O$$

L'hypothèse de la formation simultanée de pyrophosphate tétrasodique se trouve donc exclue.

2° Au contraire, lorsque les produits ultimes ne sont plus du métaphosphate, mais soit du pyrophosphate tétrasodique, soit du triphosphate (fig. 5) les équations globales :

$$\begin{cases} 1)\ {}_2PO_4Na_2H \rightarrow P_2O_7Na_4 + H_2O \text{ avec départ intégral du nitrate} \\ 2)\ {}_3PO_4Na_2H + NO_3NH_4 \rightarrow P_3O_{10}Na_5 + NO_3Na + NH_3 + {}_2H_2O \end{cases}$$

correspondent bien aux pertes de poids totales enregistrées, mais il devient impossible d'interpréter dans le détail les singularités des courbes.

Par contre, dans ces deux cas, on trouve un point singulier qui correspond exactement à la formation de métaphosphate. Au delà de ce point subsistent des pertes excédentaires :

Echantillons	Phosphate anhydre initial en grammes	Perte excédentaire en grammes	Rapport
1	0,1517	0,0579	2,6
2	0,0841	0,0311	2,6
3	0,0795	0,020	3,9
4	0,1208	0,030	3,9

On constate : 1° que pour un produit final donné, les pertes excédentaires trouvées sont proportionnelles aux masses de phosphate initial ; 2° que pour une même masse de phosphate initial, les pertes observées dans le cas du triphosphate et du pyrophosphate sont dans le rapport 2/3.

Hypothèses. — Les résultats précédents peuvent être interprétés grâce à des hypothèses, qui seront vérifiées ultérieurement :

1° On vient de voir, que, de toutes façons, il y a formation d'un métaphosphate, à partir duquel peuvent se former soit le pyrophosphate, soit le triphosphate, dont les domaines de température sont situés respectivement avant, et après celui du trimétaphosphate : il y a donc lieu de penser que *le premier métaphosphate formé n'est pas le trimère*.

2° Aux températures où apparaissent le pyro ou le triphosphate, existent seuls en présence, du *métaphosphate* et du *nitrate de sodium*. Il faut donc admettre que *ces deux composés peuvent réagir l'un sur l'autre*. Sans préjuger du degré de polymérisation du métaphosphate, on peut écrire :

$$a)\ {}_2PO_3Na + {}_2NO_3Na \rightarrow P_2O_7Na_4 + N_2O_5$$
$$b)\ {}_3PO_3Na + {}_2NO_3Na \rightarrow P_3O_{10}Na_5 + N_2O_5$$

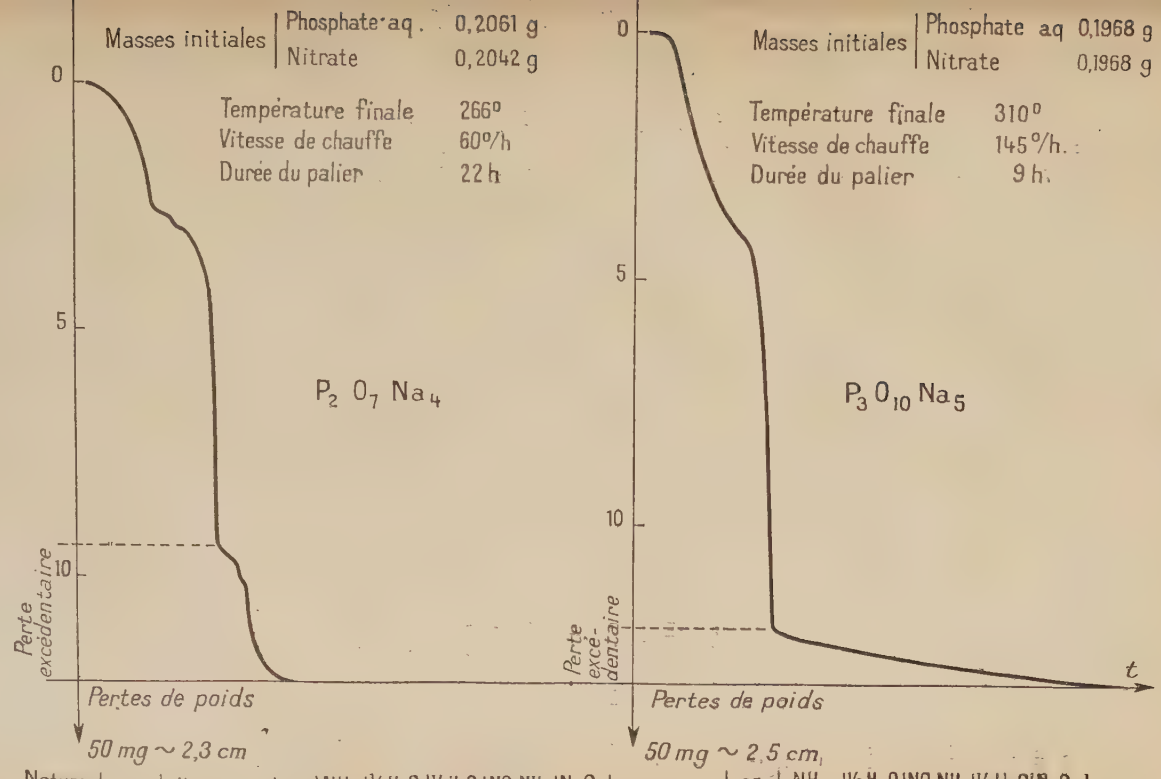


Fig. 5.

Nature du produit		aq	NH_3	$\frac{1}{2}H_2O$	$\frac{1}{2}H_2O$	NO_3NH_4	N_2O_5
Différence d'ord. (en cm)	calculée	2,5	0,80	0,44	0,44	5,45	2,66
	lue	2,5	0,75	0,9		5,40	2,60

aq	NH_3	$\frac{1}{2}H_2O$	NO_3NH_4	$\frac{1}{2}H_2O$	N_2O_5
3,9	0,72		7,64	0,24	0,39
3,9	0,70		7,65	1,15	

Les masses d'oxydes de l'azote dégagées dans les cas *a*) et *b*) sont bien dans le rapport 3/2, pour une même masse de phosphate initial, et le rapport théorique N_2O_5/PO_3Na correspond dans chaque cas aux quantités observées.

3° La formation du triphosphate à partir de métaphosphate exige *moins* de nitrate que celle du pyrophosphate. Pourtant c'est elle qui se produit à la température la plus élevée. Pour interpréter ce fait, anormal au premier abord, plusieurs hypothèses étaient possibles *a priori*. L'interprétation la plus vraisemblable, qui sera d'ailleurs vérifiée point par point est la suivante : le métaphosphate initial, très instable, se combine immédiatement au nitrate de sodium précédemment formé :

a) Si la température reste stationnaire, les vapeurs nitriques se dégagent, et il subsiste du pyrophosphate tétrasodique (réaction *a*).

b) Si, au contraire, la température continue à croitre on entre dans le domaine de stabilité du trimétaphosphate, et on ne recueille pratiquement que ce sel : il faut envisager les réactions d'équilibre suivantes :

$$6PO_3Na + 6NO_3Na \rightleftarrows {}_3P_2O_7Na_4 + {}_3N_2O_5 \rightleftarrows {}_2(PO_3Na)_3 + 6NO_3Na$$

c) Le trimétaphosphate naissant est lui-même capable, si la température s'élève de décomposer le nitrate de sodium, selon une réaction analogue à celle du premier polymère :

$$(PO_3Na)_3 + 2NO_3Na \rightarrow P_3O_{10}Na_5 + N_2O_5.$$

Ces résultats sont parfaitement recoupés par ceux de l'analyse thermique différentielle : quatre analyses différentes ont été effectuées, leurs résultats sont concordants. Les mélanges initiaux étaient dans certains cas préalablement déshydratés à l'étuve — les vitesses de chauffe ont varié de 35°/heure à 200°/heure, le rapport des nombres de molécules, de nitrate et de phosphate a varié de 1,5 à 4,5.

Avant de vérifier et de discuter les hypothèses faites on peut résumer dans le schéma suivant l'ensemble de l'évolution thermique du mélange de Knorre :

1. Déshydratation :

$$PO_4Na_2H \text{ aq.} \rightarrow PO_4Na_2H.$$

2. Transformation en phosphate acide :

$$PO_4Na_2H + NO_3NH_4 \rightarrow PO_4NaH_2 + NO_3Na + NH_3$$

Départ de 1 mol. NH_3/1 mol. PO_4Na_2H ; 17 g/142 g.

3. Formation de pyrophosphate acide :

$$2PO_4NaH_2 \rightarrow P_2O_7Na_2H_2 + H_2O$$

Départ de 1/2 mol. H_2O 1 mol./PO_4Na_2H : 9 g./142 g.

4. Décomposition et volatilisation du nitrate d'ammonium en excès.

5. Formation de métaphosphate :

$$P_2O_7Na_2H_2 \rightarrow 2PO_3Na + H_2O$$

Départ de 1/2 mol. H_2O/1 mol. PO_4Na_2H : 9 g./142 g.

Remarque. — Les réactions des § 4 et 5 peuvent s'intervertir selon la vitesse de chauffe.

6. Formation de pyrophosphate tétrasodique, ou de triphosphate.

a) $2PO_3Na + 2NO_3Na \rightarrow P_2O_7Na_4 + N_2O_5$

Départ de 1/2 N_2O_5/PO_4Na_2H : 54 g./142 g.

b) $3PO_3Na + 2NO_3Na \rightarrow P_3O_{10}Na_5 + N_2O_5$

Départ de 1/3 N_2O_5/PO_4Na_2H : 39 g/142 g.

Ces hypothèses nécessitent une vérification rigoureuse :

V. — Vérification des hypothèses.

1° Nature du premier métaphosphate formé. Etude du diméta-phosphate. — L'étude des courbes d'enregistrement thermopondéral montre que pour des mélanges à poids égaux de phosphate et de nitrate, le départ d'eau correspondant à la formation de métaphosphate se fait à 236°.

J'ai donc essayé d'isoler le premier polymère formé, en retirant du four à 236° la nacelle contenant le mélange. A cette température le contenu en est liquide, légèrement jaune (coloration due à la décomposition du nitrate d'ammonium). Brusquement refroidi, il devient opaque et porcelanique. Rapidement dissous dans très peu d'eau glacée et immédiatement précipité par l'alcool, il se sépare en gouttelettes d'une huile visqueuse que l'on recueille par décantation et étudie. L'acétone, le dioxane et le tétrachlorure de carbone séparent également ce produit sous forme d'une huile. Cette propriété montre dès l'abord qu'il ne s'agit pas de pyrophosphate acide que l'alcool précipite en poudre microcristalline. A 236°, il ne reste plus trace d'orthophosphate comme le montre le précipité entièrement blanc obtenu avec le nitrate d'argent. On peut donc se trouver en présence soit d'un métaphosphate, soit d'un sel double à base de pyro et de métaphosphate.

Le produit huileux est très hygroscopique. A l'air humide sa viscosité diminue rapidement et on obtient une solution ayant tous les caractères d'une solution de pyrophosphate acide. Dans certains cas on obtient même de l'orthophosphate monosodique. Au bout de plusieurs mois un échantillon a donné un mélange de méta visqueux, de

méta insoluble et d'orthophosphate. Même sous le vide de la trompe à eau, il cristallise au bout de quelques jours du pyrophosphate acide enrobé de produit visqueux.

Par évaporation lente en atmosphère sèche on peut obtenir des cristaux assez mal formés, mais différents du pyrophosphate.

Le dosage de l'eau de cristallisation a donné pour quatre échantillons : 19,5 o/o ; 20,2 o/o ; 21,7 o/o ; 37,8 o/o.

Calculé pour $(PO_3Na)_2$, $3H_2O$ (Travers et Chu (15), R. Réchid (18)) : 20,9 o/o.

Calculé pour $(PO_3Na)_2$, $7H_2O$ (R. Réchid (18)) : 38,2 o/o.

En fait, le produit étant hygroscopique, l'hydratation apparente est très variable : pour un même échantillon laissé à l'air, l'hydratation apparente a varié sensiblement de 7 à $20H_2O$.

Il est assez difficile d'obtenir de bons diagrammes X de poudre, toutefois plusieurs clichés ont donné le spectre (3) (Tableau II), différent du spectre du pyrophosphate acide, bien qu'il en conserve des plans réticulaires essentiels, ce qui dénote une grande analogie de structure.

P. Bonneman (16) avait montré par cryoscopie que la décomposition du triphosphate devait donner un mélange de pyro et de métaphosphate dimère qu'il avait effectivement pu isoler. J'ai vérifié que dans le spectre du produit obtenu en chauffant le triphosphate hydraté à 120° on retrouve identiquement les raies du pyro et du métaphosphate isolé ici. L'examen des spectres d'absorption infra-rouge (fig. 6) du triphosphate décomposé par la chaleur d'une part, et du produit sirupeux d'autre part, conduit aux mêmes conclusions. Le résultat de Bonneman se trouve donc confirmé, en même temps qu'est mis en évidence ce sel dont cet auteur se demandait « s'il ne se produit pas également lors de la décomposition de l'orthophosphate monosodique ».

Au point de vue chimique certaines propriétés du dimétaphosphate avaient déjà été décrites par R. Réchid (18) : hydratation rapide en pyrophosphate acide, solubilité du sel de zinc dans un excès de métaphosphate, et dans l'acide acétique. Nous n'y reviendrons pas.

Par action de la chaleur, ce sel se transforme pratiquement intégralement en sel insoluble de Maddrell.

Au bout de 1/2 heure de chauffe, à 250° comme à 320° le métaphosphate huileux n'est pas encore entièrement solidifié ; après 20 heures à 280° il s'est formé une croûte solide, encore humide, soluble, de réaction neutre ou légèrement acide, tandis qu'à 300° le résidu est difficilement soluble et donne un précipité blanc avec le nitrate

TABLEAU II

Rayons X.

Les distances des plans réticulaires sont données en angströms.

$P_3O_{10}Na_5$ dissocié (1)	$P_2O_7Na_4$ (2)	$(PO_3Na)_2$	
		Prévu	Trouvé (3)
6,54 f	6,54		
			6,20 f
5,48 f	5,48		
5,35 f		5,35	5,35 F
4,81 f		4,81	4,81 f
4,40 TF	4,40		
3,76 f		3,76	3,76 F
			3,53 f
3,39 f	3,38		
3,05 M		3,05	3,08 TF
2,83 f		2,83	2,83 f
2,73 TF	2,72	2,62	2,61 f
2,62 f			
2,54 tf	2,53		
2,44 f	2,46		
2,37 tf		2,37	2,39 f
	2,33		
2,10 M		2,10	2,12 f
2,06 f	2,06		2,04
2,02 f	2,02		
1,95 tf	1,91	1,95	1,93 f
1,87 tf		1,87	1,89 tf
1,79 M		1,79	1,81 f
1,74 tf	1,75		
1,69 tf	1,67		1,69
1,61		1,61	1,63
1,57 M	1,55		1,56
1,49 M	1,47		1,49

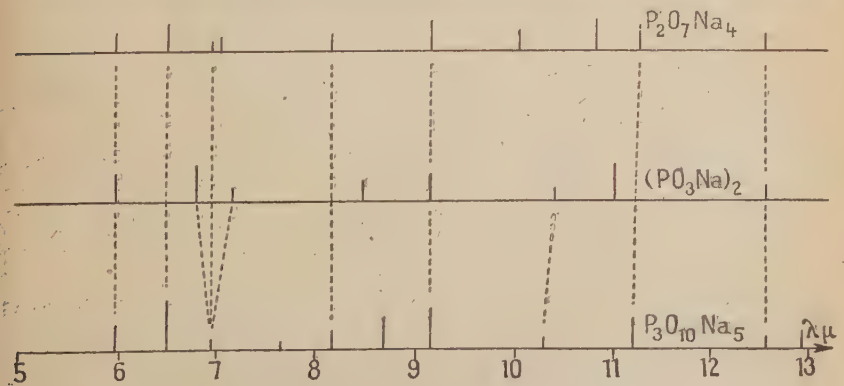


Fig. 6. — Bandes d'absorption infra-rouge.

d'argent (mélange de sel de Maddrell et de pyrophosphate acide). A 500° et au delà la transformation est achevée et le produit est insoluble.

Si l'on chauffe davantage, la transformation normale : sel de Maddrell → trimétaphosphate se produit.

Lorsqu'on part de dimétaphosphate pur, la transformation directe diméta → triméta n'a jamais lieu. Cependant lors du chauffage du mélange de Knorre on n'observe que très rarement la formation de sel insoluble, tandis que c'est une préparation du trimère à basse température. L'hypothèse du passage nécessaire par le pyrophosphate tétrasodique permet de lever cette difficulté. Encore faut-il vérifier sa possibilité.

2° Etude du mélange $(PO_3Na)_2$ — NO_3Na (ou CO_3Na_2). — Lorsqu'on chauffe au four électrique des mélanges de dimétaphosphate sirupeux et de nitrate de sodium, on obtient des résultats variables avec la température.

A 260° il se forme du pyrophosphate tétrasodique. A 270°, on peut isoler par cristallisation fractionnée du trimétaphosphate, tandis que — on l'a vu — en l'absence de nitrate, une telle réaction est impossible. Ce rôle du nitrate ne peut s'interpréter que par une réaction intermédiaire du type proposé plus haut.

A 400° dans une expérience, le produit final s'est trouvé être du pyrophosphate tétrasodique, tandis qu'à 450° on n'obtient que du triphosphate mal cristallisé, souillé de nitrate de sodium en excès. Le dimétaphosphate est donc susceptible de décomposer le nitrate de sodium, avec mise en liberté d'anhydride azotique à une température (250° à 300°) où la dissociation du nitrate n'est pas amorcée. Le dimétaphosphate joue donc le rôle d' « accepteur » très énergique pour le groupement polaire Na_2O, qu'il fixe en libérant l'anhydride volatil ; tout se passe donc comme s'il se comportait en *anhydride d'acide* « plus fort » que l'anhydride nitrique. Cette facile décomposition du nitrate de sodium, très différente des réactions du type habituel, a pourtant de nombreux analogues : dès la température ordinaire le carbonate de sodium est décomposé par le dimétaphosphate avec libération de gaz carbonique, dégagement de chaleur et formation de triphosphate ; de la même façon les silicates sont capables de déplacer l'anhydride azotique du nitrate de sodium, d'où l'utilisation du nitrate dans les verres.

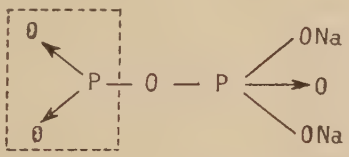
3° Etude du mélange $(PO_3Na)_3$ — NO_3Na. — Au-dessous de 300°, il n'y a aucune transformation possible. De 305° à 700° il se forme le triphosphate. On n'obtient jamais de pyrophosphate. Le trimétaphosphate où le phosphore est partout tétracoordiné est en effet

beaucoup plus stable et moins réactif que le dimère. Le triphosphate se forme donc comme on l'avait supposé plus haut à partir du trimétaphosphate et du nitrate au-dessus de 305° et non à partir du triméta et du pyrophosphate : avant fusion, comme l'avait déjà signalé P. Bonneman, il est impossible d'obtenir par ce procédé même une trace de triphosphate, à la différence du dimère qui dès 230° se combine au pyrophosphate pour donner du triphosphate (réaction d'ailleurs incomplète).

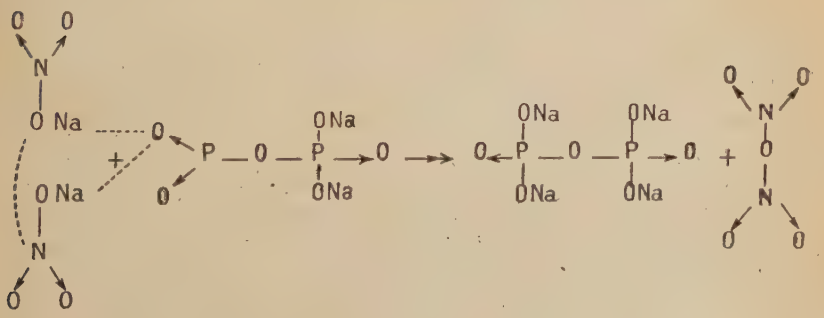
Remarque : Propriété anhydride.

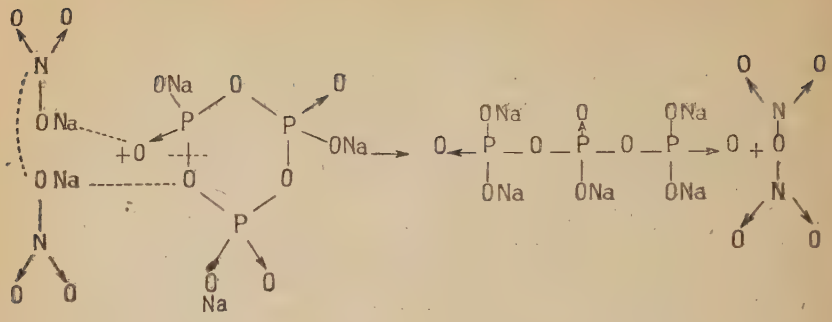
Ce mode de réaction rencontré ici paraît donc intéressant à double titre : c'est un exemple typique des possibilités de réaction en phase solide, d'autre part il existe une analogie frappante entre les comportements de composés tels que métaphosphate et silicate jouant le rôle d'anhydrides vis-à-vis de composés tels que nitrate ou carbonate, tous ces corps ayant pourtant entre eux une analogie structurelle évidente ; ces remarques sont à la base d'un essai de classement des groupes XO_3 à octet incomplet qui sera développé au chapitre IV.

Les structures des phosphates seront discutées au même chapitre, on peut pourtant proposer tout de suite comme formule représentative du dimétaphosphate :



Des groupements tels que celui qui est encadré sont typiquement des groupements d'anhydrides tendant à se transformer et à fixer des groupes donneurs (fixation d'eau, de groupements polaires analogues). Il faut voir les réactions selon le schéma suivant :





4° Etude du mélange $P_2O_7Na_4$ — NO_3NH_4. — Lorsqu'on veut étudier isolément la réaction :

$$_3P_2O_7Na_4 + {}_3N_2O_5 \rightarrow {}_2(PO_3Na)_3 + {}_6NO_3Na$$

le pyrophosphate est acidifié dès le début, et l'on se trouve ramené à l'étude du mélange : $P_2O_7Na_2H_2$ — NO_3Na. La série déjà observée se reproduit identiquement, et selon la température finale on obtient soit le trimétaphosphate, soit le triphosphate, soit encore un corps R, sur lequel on reviendra. La réaction précédente a été supposée équilibrée et effectivement on a pu obtenir isolément la réaction inverse.

Conclusion. — Toutes les réactions intermédiaires proposées pour rendre compte de la filiation des produits obtenus comme des pertes de poids et des accidents de la courbe d'analyse thermique ont pu être réalisées isolément, à l'exception de la dernière réaction citée, réaction d'équilibre qui a été effectuée en sens inverse. Il y a donc lieu d'admettre que dans les conditions expérimentales étudiées, le schéma proposé exprime correctement le processus des phénomènes. Il permet de comprendre le rôle essentiel du nitrate, qui n'est pas un simple catalyseur, mais participe aux réactions, à tous les stades de la transformation.

Au cours de cette étude on n'a pas retrouvé l'hexamétaphosphate signalé par R. Rechid. Toutefois, le corps R, rencontré dans l'étude du mélange pyrophosphate-nitrate d'ammonium a même diagramme de poudre Debye-Scherrer que le composé préparé par cet auteur. Cette question va être reprise en détail.

VI. — Chauffage lent du mélange PO_4Na_2H — NO_3NH_4.

R. Réchid a signalé en 1933 (18) un hexamétaphosphate, bien cristallisé, fondant à 850° sans donner de sel vitreux, de réaction alcaline en solution, et de formule $(PO_3Na)_6$, $10H_2O$. On l'obtenait à partir d'un mélange analogue à celui de Knorre : « un mélange intime de 120 g. de PO_4Na_2H aq. et 40 g. de NO_3NH_4 est chauffé dans une capsule de porcelaine, sur un bain de sable. Il est bon d'introduire dans le mélange un petit tube à essais contenant un thermomètre qui permet de suivre la marche de la réaction en fonction de la température. Il faut avoir soin de régler le chauffage de telle façon que le point final 270°-280° soit atteint après 10 heures de chauffe. On maintient ensuite le mélange à cette température pendant 5 jours, afin d'achever la transformation ». Depuis lors, aucun auteur ne semble avoir reproduit un tel métaphosphate. L'étude systématique précédente ne laisse effectivement pas de place pour ce polymère : dans les conditions expérimentales décrites, on doit se trouver sensiblement dans le domaine du pyrophosphate tétrasodique. Or le sel de R. Réchid ne donne aucun précipité avec le chlorure lutéocobaltique ; il est très analogue au triphosphate, mais la température de formation paraît trop basse pour que ce composé puisse se former. L'hexamétaphosphate serait-il donc une forme condensée, instable, apparaissant à la faveur d'un chauffage très lent ? — ou grâce à la formation initiale de dimétaphosphate à une température sensiblement plus élevée que dans la plupart des essais précédents ? L'hypothèse d'un sel instable, ou métastable, suffirait à expliquer le grand nombre des essais infructueux : plus de 50 essais, suivis d'analyse et d'étude par les rayons X ne m'ont jamais fourni de métaphosphate ; ces essais ont été conduits d'abord au bain de sable, en suivant à la lettre la description citée plus haut, ensuite au four électrique qui permet un réglage précis du chauffage, une bonne définition de la température, sensiblement constante dans la masse en expérience, et partant, une reproductibilité certaine.

Par ailleurs, l'étude du dimétaphosphate porté et maintenu à des températures variables n'a pas non plus décelé de transformation en forme alcaline plus condensée. D'autre part le comportement de ce sel qui fond 200° plus haut que tous ses homologues, sans donner de verre, paraissait tout à fait inexplicable. Il n'en restait pas moins que dans certains cas on avait recueilli le corps R différent d'un métaphosphate, très analogue au triphosphate, et correspondant sensiblement au sel décrit par R. Réchid. Etait-ce bien là le corps décrit pour un métaphosphate? S'agissait-il quand même d'un homologue de cette famille souillé d'impuretés? Devant ces contradictions et ces échecs répétés de

tous les auteurs un enregistrement thermopondéral fait dans les conditions exposées par R. Réchid s'imposait :

1° Étude thermopondérale. — Trois enregistrements, différant seulement par la durée du palier de température, ont été effectués. Leur résultat permet de trancher rapidement la question : en aucun cas les pertes de poids ne correspondent à la formation de métaphosphate ; elles sont toujours supérieures, trahissant la formation d'un produit de composition intermédiaire entre le méta et le pyrophosphate.

Premier enregistrement :

Durée du palier : 36 heures.
Vitesse de chauffe : 35°/heure.
Température finale : 280°.
Rapport des masses phosphate/nitrate : 3,13.

La transformation est inachevée. Le départ de nitrate d'ammonium en excès n'est pas terminé. Le sel recueilli est du dimétaphosphate (identifié par son diagramme Debye-Scherrer).

L'examen de la courbe donne les résultats suivants :

	Calculé	Lu
	—	—
Eau de cristallisation $12H_2O$. .	11,1 cm.	11,0 cm.
Pertes NH_3 1/2 H_2O	1,28 »	1,28 »
Perte 1/2 H_2O	0,465 »	0,5 »
NO_3NH_4 en excès	1,77 »	inachevé

Interprétation. — La température atteinte (280°) correspond exactement à la formation du métaphosphate ; le premier polymère formé est encore le dimère. *A priori* on pourrait supposer que, formé à cette température, il ait la propriété de se polymériser en hexamétaphosphate ; on a déjà vu qu'une telle transformation n'a jamais pu être réalisée directement. De plus, s'il en était ainsi, après le départ du nitrate d'ammonium excédentaire, aucune nouvelle perte de poids ne devrait être enregistrée (à 280°, en effet le nitrate de sodium seul ne se dissocie pas, ni ne se volatilise). Or si le palier de température se prolonge le poids du mélange continue à décroître, comme le montrent les enregistrements suivants :

Deuxième enregistrement :

Durée de palier : 5 jours.
Vitesse de chauffe : 27°/heure.
Température finale : 270°.
Rapport des masses phosphate/nitrate : 3,41.

La transformation est encore inachevée : la fin de la courbe présente encore une pente sensible. La perte de poids totale est supérieure à celle qu'on calcule pour la formation de métaphosphate. La courbe donne :

Calculé : 10,3 cm. Lu : 11 cm.

une telle différence est supérieure aux erreurs d'expérience. La courbe a été extrapolée par deux méthodes différentes : 1) en changeant simplement l'échelle de la courbe et extrapolant; 2) en portant en ordonnées les différences d'ordonnées lues sur cette courbe en fonction du temps et extrapolant.

Avec les deux méthodes, on trouve que s'il n'intervient pas d'autre phénomène (traduit par un brusque changement de pente de la courbe) la perte de poids serait annulée au bout de deux jours avec une différence d'ordonnées supplémentaire de 0,42 cm. Or Fleitmann et Henneberg (6), en 1848, ont signalé un composé de formule $P_{10}O_{31}Na_{12}$ dont la formation correspondrait ici à une différence d'ordonnées de 0,418 cm. La méthode utilisée ici (extrapolation d'une courbe) n'est pas suffisante pour permettre de conclure avec certitude à l'existence de ce composé ; toutefois le rapprochement est frappant.

Dans une troisième expérience, la durée du palier de température a été prolongée suffisamment pour atteindre le cas échéant, la transformation complète en décaphosphate.

Troisième enregistrement :

Durée du palier : 7 jours.
Vitesse de chauffe : 30°/heure.
Température finale : 280°.
Rapport des masses phosphate/nitrate : 3,12.

La courbe est reproduite sur la figure 7. On voit nettement qu'après une stabilisation au 5e jour, il se produit une nouvelle inflexion de la courbe, amorçant une transformation encore inachevée au bout de 7 jours.

	Calculé	Lu
Perte de poids correspondant à PO_3Na (en cm. d'ordonnées)	13,245	13,25
$1/10N_2O_5$ (correspondant au décaphosphate)	0,471	0,45

Discussion. — Le décaphosphate signalé par Fleitmann et Henneberg se forme donc régulièrement lors du chauffage lent d'un phosphate et d'un nitrate dans les proportions 3/1. Se forme-t-il toujours comme terme intermédiaire dans le passage $(PO_3Na)_2 \rightarrow P_2O_7Na_4$?

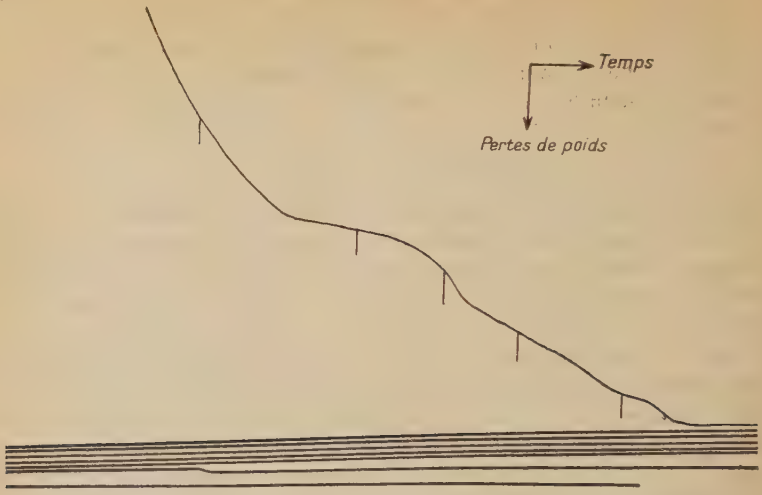
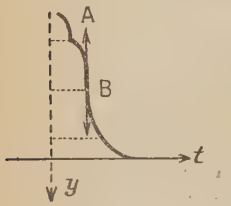


Fig. 7. — *Enregistrement thermopondéral du mélange* PO_4Na_2H — NO_3NH_4 (Durée du palier : 7 jours ; rapport des masses phosphate/nitrate = 3,12 ; un tour du cylindre enregistreur = 1 jour).

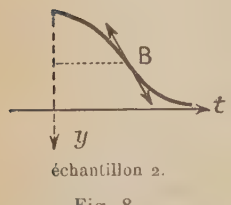
Agrandissement de la partie centrale. On voit nettement une stabilisation vers le cinquième jour suivie d'une nouvelle perte de poids.

Les enregistrements de la préparation rapide du pyrophosphate montrent de légères brisures :

Sur une courbe (échantillon 1), une brisure A et un point d'inflexion B correspondent respectivement aux deux polyphosphates signalés par Fleitmann et Henneberg : $P_{10}O_{31}Na_{12}$ et $P_4O_{13}Na_6$: les différences d'ordonnées de ces brisures sont bien dans le rapport 1/3 et 1/2 avec la quantité totale d'anhydride azotique dégagé (mesurée sur la courbe).



échantillon 1.



échantillon 2.

Fig. 8.

Sur une autre (éch. 2) un seul point d'inflexion B est visible ; les ordonnées sont dans le rapport 1/2 (fig. 8).

Ces polyphosphates peuvent être *a priori* des composés définis ou de simples associations moléculaires :

$$_4(PO_3Na)_2,\ P_2O_7Na_4 \text{ et } (PO_3Na)_2,\ P_2O_7Na_4$$

En 1941, Partridge, Everett, Hicks et Smith (20), au cours d'une étude du système PO_3Na — $P_2O_7Na_4$ ont pensé qu'il fallait considérer ces polyphosphates comme des mélanges eutectiques, tandis que le triphosphate,

mis en évidence comme péritectique sur la courbe de liquidus serait un individu chimique.

On va démontrer que de l'allure de la courbe d'enregistrement : perte de poids/temps (à température constante) on peut déduire s'il s'agit d'eutectiques, de péritectiques ou de composés définis.

On considérera successivement les cas :

- d'un composé défini,
- d'un mélange péritectique,
- d'un mélange eutectique.

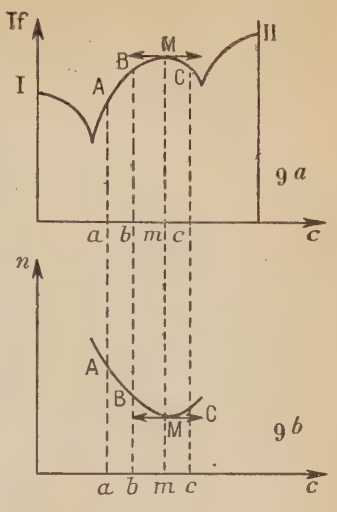


Fig. 9.

a) ***Composé défini.*** — Dans le cas général où les composants ne se forment pas au cours même d'une réaction, un composé défini se traduit par un maximum M du liquidus, dans un diagramme binaire, où la température de fusion est portée en ordonnées, et les concentrations en abscisses (fig. 9).

Dire que le composé est défini, donc en équilibre stable, c'est dire qu'un mélange de composition *m* possède une énergie minima.

Si le constituant II se forme au cours d'une réaction chimique, à partir de I l'énergie potentielle du mélange *m* est encore minima. La constante de vitesse de la réaction est de la forme :

$$K = K_0 e^{-\frac{u}{RT}},$$

où *u* est l'énergie d'activation correspondante, à la température T.

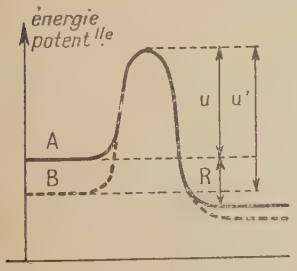


Fig. 10.

A chaque instant, pour une voie de réaction donnée, on définit une énergie d'activation *u* et une énergie de réaction R, les niveaux énergétiques de départ et d'arrivée d'une molécule I dans le mélange B sont inférieurs à ceux qui correspondent à A (fig. 10). Si l'on admet que le complexe activé intermédiaire ne participe pas à l'énergie du mélange, l'énergie d'activation est plus grande pour B que pour A. Il est facile de voir qu'elle passe par un maximum d'ailleurs assez plat pour la composition M. Par suite, la constante de vitesse K passe par un minimum pour cette même valeur, et la courbe corres-

pondante : perte de poids (ou avancement de la réaction)/temps, a nécessairement l'allure ci-contre (fig. 11).

C'est d'ailleurs bien ce que l'on vérifie sur tous les enregistrements : c'est en particulier ce qui est vérifié sur les courbes correspondant à la formation du *triphosphate :* ce composé est donc un *composé défini.*

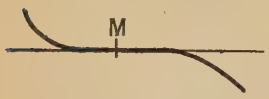


Fig. 11.

b) ***Péritectique.*** — Deux cas peuvent se présenter : le péritectique apparaît sur une branche ascendante, ou sur une branche descendante du liquidus.

1° **Branche ascendante.** — A la composition *m* correspondrait une valeur minima de l'énergie potentielle. En fait cette énergie décroît constamment avec un point anguleux correspondant à un changement de pente.

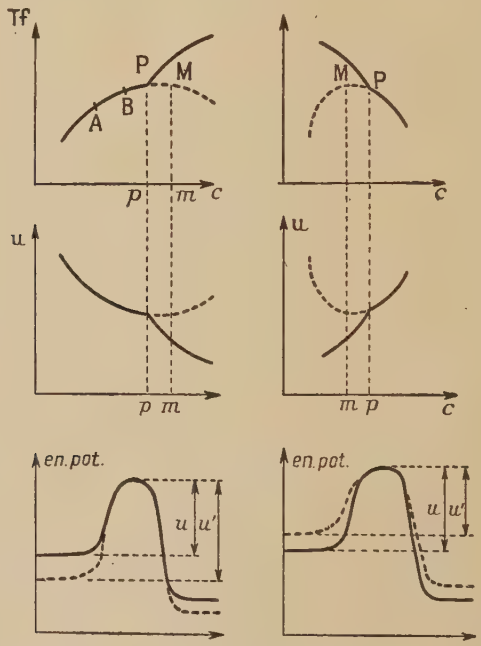


Fig. 12. — Cas du péritectique.

Par un raisonnement analogue à celui du paragraphe précédent, on montre facilement que l'énergie d'activation croît constamment, avec un point anguleux correspondant à la composition péritectique. La constante de vitesse, au contraire, décroît constamment, ce qui

entraîne pour la courbe : avancement de la réaction/temps, l'allure suivante :

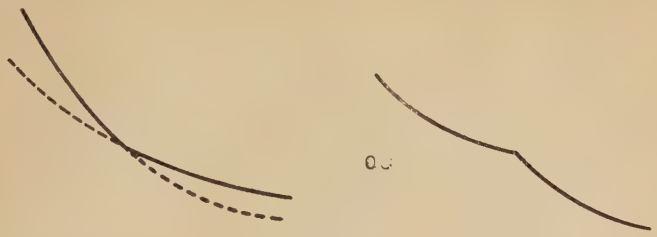


Fig. 13.

2° **Branche descendante.** — Un péritectique situé sur une branche descendante se traduit au contraire par une augmentation de la vitesse de réaction, avec variation de pente pour le point péritectique.

c) ***Eutectique.*** — Un mélange eutectique est un mélange pour lequel l'énergie est maxima (avec point de rebroussement).

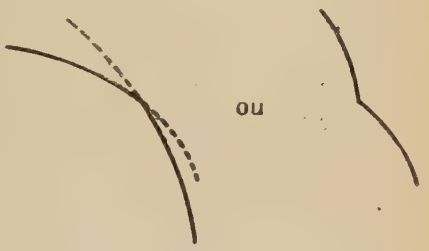


Fig. 14.

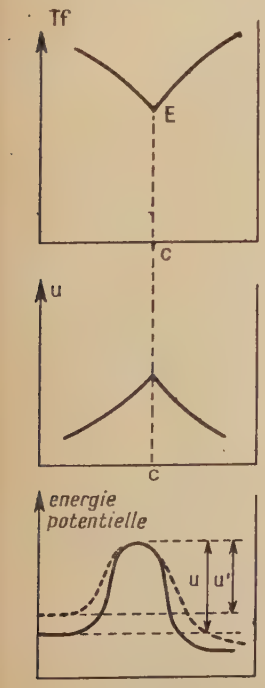


Fig. 15.

Par un raisonnement analogue aux précédents, on montre que l'énergie d'activation passe par un minimum également anguleux pour la composition eutectique, et la constante de vitesse par un maximum. L'allure de la courbe : avancement de la réaction/temps doit donc être la suivante :

Fig. 16.

On peut donc conclure que le *décaphosphate* correspond àun *péritectique*, tandis que le *tétraphosphate* est un *eutectique*.

Il est remarquable que les nombreux auteurs qui ont essayé de reproduire ces polyphosphates aient échoué : l'étude précédente permet de le comprendre aisément : Ils partaient en général de trimétaphosphate ; au contraire le sel initial de Fleitmann et Henneberg provenait du chauffage du phosphate double de sodium et d'ammonium arrêté quand on obtient un mélange de sels soluble et insoluble encore acide : le métaphosphate soluble en question précipite le nitrate d'argent, il s'agit donc du dimère, et non du trimère utilisé par la suite.

Il est facilement compréhensible que le dimère, très réactif, donne beaucoup plus facilement que le trimère de telles associations moléculaires.

On trouve une autre confirmation de ce fait dans les travaux de Selva (21) : Cet auteur précipite par l'alcool des solutions aqueuses de mélanges de pyrophosphates di et tétrasodiques préalablement portés à des températures variant de 25° à 300° avec une vitesse de chauffe très lente de 15°/heure. Il isole successivement les composés (qu'il cite en formules dualistiques) de formule brute :

$P_2O_7Na_3H.H_2O$ . . .	de 50° à 110°
$P_2O_7Na_3H$	de 155° à 220°
$P_4O_{13}Na_6$	au-dessus de 230°

A 289°, le composé $P_4O_{13}Na_6$ est formé en 60 heures. Cette préparation est exactement équivalente à la précédente : lorsque le pyrophosphate acide se déshydrate en dimétaphosphate, il reste en présence ce sel et le pyrophosphate neutre.

Andress et Wüst (22) n'obtiennent pas le même résultat, car ils opèrent très rapidement et à une température telle (300-308°) qu'on se trouve au-dessus du domaine de formation du tétraphosphate : ils obtiennent du triphosphate, avec des traces de tri et dimétaphosphates.

De son côté R. Réchid a cru voir un métaphosphate là où il s'agissait de décaphosphate. Cette erreur peut s'interpréter aisément : cet auteur pensait que sa méthode de préparation aboutissait nécessairement à un métaphosphate ; d'autre part les résultats expérimentaux n'infirmaient pas cette façon de voir :

Analyse :

	Valeur trouvée o/o (Rechid)	Calculé pour $(PO_3Na)_6,10H_2O$	Calculé pour $P_{10}O_{31}Na_{12},8H_2O$
	—	—	—
H_2O . . .	22,86	22,72	23
P_2O_5 . . .	53,49	53,78	50,5

Si l'on pense que la réaction n'était pas entièrement achevée au bout de 5 jours et qu'il subsistait un excès de métaphosphate, la concordance est encore meilleure (1).

Cryoscopie. — Par cryoscopie dans l'eau, R. Réchid trouve une masse moléculaire apparente de 101, or on calcule :

$$\frac{(PO_3)_6Na_6}{7} = \frac{612}{7} = 87 \qquad \frac{(P_{10}O_{31})Na_{12}}{13} = \frac{1\,406}{13} = 108 \qquad \frac{(PO_3)_2Na_2,P_2O_7Na}{17} = \frac{1\,486}{17} = 82{,}6$$

2° Étude par les rayons X. — Les diagrammes de poudre sont à première vue analogues à ceux du triphosphate déshydraté, mais ce sel est décomposé par déshydratation et les diagrammes étudiés ici contiennent des raies de pyrophosphate tétrasodique, de dimétaphosphate, et de nitrate de sodium sans être pourtant une somme exacte de ces spectres. Le spectre rappelle surtout celui du mélange C de Partridge (Tableau III).

Tableau III

Triphosphate hydraté	Décaphosphate R	Triphosphate hydraté	Décaphosphate R
9,41 TF	9,41 F	2,56 F	2,51 f
7,10 M		2,44 m	
	6,72 F	2,18 m	2,14 m
6,39 TF		2,04 m	1,98
5,36 TF		1,89 m	
	5,12 F	1,74 F	1,75 m
4,92 F		1,65 F	1,69 m
4,45 F	4,37 m	1,54	
4,00 F		1,51	
	3,94 m	1,45	1,47
3,5 F	3,59 TF	1,42	1,37
3,29 f	3,34 TF		1,25
3,08 TF	3,08 m		1,16
2,93 TF		1,12 m	1,14
2,80 m	2,83 TF	1,08	1,06
2,65 F			

L'étude du mélange de Knorre, outre la compréhension du rôle des sels d'ammonium, conduit donc à un ensemble de résultats importants sur les propriétés des phosphates et leurs relations.

(1) Cette façon de voir a pu être confirmée par l'examen d'échantillons préparés par Mme Réchid elle-même et que M. le Professeur Pascal a bien voulu me confier. Je le prie de trouver ici l'expression de mes remerciements.

1° Le premier métaphosphate formé est dans ces conditions toujours le dimère.

2° Ce sel est susceptible de décomposer le nitrate de sodium en donnant successivement dans l'échelle des températures : le déca et le tétraphosphate dans certaines conditions, le pyrophosphate, puis le trimétaphosphate et le triphosphate.

3° Des différents polyphosphates signalés, seul le triphosphate se forme toujours quelles que soient les proportions du mélange et les conditions du chauffage. Les autres apparaissent comme des sels doubles ou complexes, peu stables, dont les liaisons sont fragiles et assez lâches. Ce ne sont en fait que l'un un composé correspondant à un point péritectique, l'autre un eutectique. Leurs spectres X ou infrarouge ne diffèrent pas essentiellement de ceux de leurs composants. Toutefois les propriétés de l'un et l'autre sont masquées (absence de précipité soyeux avec le chlorure lutéocobaltique, courbe de *p*H à trois inflexions mais nettement différente de celle du pyrophosphate, aspect cristallin différent de celui des composants, etc., dans le cas du décaphosphate).

Enfin, il ressort de cette étude que les seuls métaphosphates préparés par cette méthode sont les di et trimères.

Le dimère se forme-t-il ici à la seule faveur du nitrate ou bien sa formation initiale est-elle un phénomène général, le rôle du nitrate étant seulement de réaliser le passage dimère-pyro-trimère qui permet d'obtenir le trimétaphosphate à basse température, tandis que sa formation normale a lieu à 500° seulement ?

La dissociation de l'orthophosphate monosodique étudiée au chapitre suivant permettra de répondre à ces questions.

Les problèmes de structure qui ont été soulevés seront traités au dernier chapitre.

CHAPITRE III

ÉVOLUTION THERMIQUE DE L'ORTHOPHOSPHATE MONOSODIQUE

I. — Introduction.

Les nombreux auteurs qui ont étudié par des méthodes diverses la déshydratation par la chaleur de l'orthophosphate monosodique signalent tous que les températures de transition varient notablement avec le degré d'hydratation du sel initial, ou l'humidité de l'atmosphère du four (Boullé), et la vitesse de chauffe.

Les auteurs qui s'intéressaient plus particulièrement au phénomène de déshydratation proprement dit ont en général suivi la formation

de métaphosphate par pesée, sans étudier la structure du sel obtenu. Ils donnent leurs résultats en « PO_3Na » ou « $(PO_3Na)_x$ » sans autre indication, et publient une température de formation unique.

Ceux qui, au contraire, ont porté leur attention sur la *nature* du produit ultime ont noté en général qu'on obtient des mélanges de métaphosphate de degrés de condensation différents et non un sel bien défini. Ce dernier fait explique qu'on ait cherché pour préparer un métaphosphate donné, pur, à passer par des méthodes détournées.

On a cherché depuis longtemps à établir une filiation entre les métaphosphates, en fonction de la température, et à caractériser les formes rencontrées. Le premier travail qui ait déblayé vraiment la question est un mémoire de P. Pascal, publié en 1924. On y lit notamment : « lorsqu'on chauffe très progressivement, à l'air, le phosphate monosodique, ammoniacal ou non, il se transforme d'abord en pyrophosphate acide, puis dès 245°-250° apparaît le métaphosphate de sodium, mais c'est la variété insoluble dans l'eau, insoluble également dans les solutions de pyrophosphates ou d'autres métaphosphates ».

A. Boullé (23) en 1941 a repris cette étude en se basant sur la pesée, non plus du résidu insoluble, mais du produit brut de déshydratation, obtenu après trois heures de chauffe à 235° et sur l'étude de son diagramme de poudre. Il a ainsi montré que du trimétaphosphate se forme à côté du sel insoluble, et que les proportions du mélange sont fonction de la pression de vapeur d'eau qui déplace l'équilibre en faveur des formes insolubles. Aucune étude systématique n'a d'ailleurs été faite à ce sujet. L' « insoluble » lui-même serait constitué d'après A. Boullé de deux formes cristallines B et D, caractérisées par leurs diagrammes de poudre, et en équilibre régi par la pression de vapeur d'eau. A. Boullé résume ses résultats par le schéma suivant :

$$\begin{array}{rl} P_2O_7Na_2H_2 & \left\{ \begin{array}{l} \text{soluble} \rightarrow \text{triméta A} \\ \text{insoluble} \end{array} \right. \\ \text{méta A'} & \left\{ \begin{array}{l} \text{méta D} \rightarrow (485^\circ) \rightarrow \text{triméta A} \\ \text{méta B} \rightarrow (550^\circ) \rightarrow \text{triméta A.} \end{array} \right. \\ (250^\circ)\ \text{mélange} & (\text{mélange}) \end{array}$$

De leur côté Partridge, Everett, Hicks et Smith (20) trouvent dans le « sel de Maddrell » insoluble deux formes II et III qui se distinguent seulement par un réarrangement de structure et sont capables de se transformer l'une dans l'autre :

$$PO_3Na\ III \rightarrow (400^\circ, 425^\circ) \rightarrow PO_3Na\ II \rightarrow (475^\circ, 500^\circ) \rightarrow PO_3Na\ I \rightarrow 625^\circ\ \text{fusion}$$

la forme notée I correspond au sel couramment appelé trimétaphosphate.

En comparant ces résultats à ceux qui ont été obtenus au chapitre précédant on constate que :

1° Le premier métaphosphate signalé ici, aux basses températures, est un insoluble et non le dimère soluble.

2° Les proportions d'insoluble et de trimétaphosphate sont variables, mais l'insoluble apparaît toujours, ici, alors qu'il ne se forme qu'exceptionnellement dans le mélange de Knorre.

3° Le trimétaphosphate semble pouvoir se former dès les basses températures (250°) à partir d'insoluble, la transformation devenant totale vers 500°. Au contraire, dans le chauffage du mélange de Knorre le trimère se forme bien aux basses températures mais par un processus tout différent, faisant intervenir le nitrate.

On peut donc se demander si le pyrophosphate acide est capable de donner naissance *directement* au sel insoluble, ou au trimétaphosphate, ou si le premier sel formé est, dans tous les cas, le dimère soluble, passé inaperçu jusqu'ici.

Déjà P. Bonneman (16) se demandait « si cette variété dimère qui apparaissait dans la décomposition du triphosphate... ne se produit pas également lors de la décomposition de l'orthophosphate monosodique. D'après la réaction de décomposition du triphosphate — ajoutait-il — le phénomène est possible, mais il faut admettre que le domaine d'existence de cette variété est particulièrement réduit, car elle n'a pas été mentionnée par les divers auteurs qui ont étudié la décomposition de l'orthophosphate ».

Remarquons tout de suite que les résultats cités plus haut n'excluent pas cette hypothèse : 1° D'après P. Pascal « la partie restée soluble ne contient pas trace de métaphosphates, mais seulement du phosphate acide ou du pyrophosphate non transformé » (2) ; or on a vu qu'en solution le dimétaphosphate évolue très rapidement en pyro et orthophosphate. Dans les conditions habituelles il ne peut être décelé par l'analyse ordinaire et est titré sous forme d'ortho ou de pyrophosphate.

2° De son côté Boullé (23) maintient le produit de déshydratation à température constante pendant un temps assez long pour que tout le dimère éventuellement formé soit insolubilisé.

Il m'a donc paru utile de reprendre l'étude de la déshydratation par la chaleur de l'orthophosphate monosodique, en cherchant plus précisément à mettre en évidence le premier polymère formé.

II. — Déshydratation de l'orthophosphate monosodique.

A. — Etude directe. — J'ai porté à des températures finales variant de 180° à 600° plus de trente échantillons de phosphate monosodique hydraté (produit commercial pour analyses). Aussitôt la température voulue atteinte, je retirais les produits du four et les portais dans un dessiccateur à acide sulfurique à la température ordinaire.

a) *Chauffage.* — Le chauffage est réalisé dans le four électrique I décrit plus haut. Le phosphate est contenu dans des nacelles en porcelaine qui ne sont pratiquement pas attaquées avant la fusion du métaphosphate.

Les opérations sont toutes faites à la pression atmosphérique : les variations de pression de la vapeur d'eau dans le four d'une expérience à l'autre, amènent une incertitude de quelques degrés au plus sur les températures de transition, sans modifier sensiblement la nature des métaphosphates obtenus. L'influence de la vitesse de chauffe est beaucoup plus considérable comme le montrent les études de Selva (21). Aussi m'a-t-il paru suffisant que les expériences d'une même série soient concordantes entre elles, et, à 10° près, avec l'ensemble des données de la littérature qui présentent des écarts du même ordre de grandeur.

Toutefois une étude précise de la structure des métaphosphates formés en fonction de la pression de vapeur d'eau présenterait un certain intérêt.

b) *Etude chimique.* — Sur les produits bruts de déshydratation on a fait systématiquement plusieurs essais :

Perte d'eau au rouge,
Solubilité dans l'eau,
Acidité d'une solution aqueuse à 10 o/o,
Précipitation par l'alcool,
Précipitation par le nitrate d'argent.

La dissolution dans l'eau élimine l'insoluble ; l'addition immédiate d'alcool à la solution aqueuse sépare le dimétaphosphate en couche huileuse, tandis que les autres sels précipitent (l'orthophosphate dans certaines conditions présente la même propriété, mais le nitrate d'argent donne avec lui un précipité jaune caractéristique) ; un *p*H élevé de la solution enfin mettrait immédiatement en évidence un tétra ou un « hexamétaphosphate ».

1° L'examen de tous les échantillons montre que entre 180° et la fusion rien ne peut suggérer l'existence de métaphosphate de réaction basique.

2° Au-dessus de 250° les résultats de Boullé (23) sont confirmés en ce sens qu'il se forme des mélanges de sels solubles et insolubles, mais le nitrate d'argent trouble la solution, dont le *p*H est d'ailleurs voisin de 4,4 : la partie soluble (75 o/o du mélange) n'est donc certainement pas formée de trimétaphosphate, au moins pas de ce sel seul. Celui-ci semble n'apparaître qu'au delà de 350° : la solubilité pratiquement nulle à 350° est de 30 o/o à 450° et totale à 570°, en même temps le *p*H augmente de 5,4 à 7,8. Cette différence dans les résultats obtenus est facilement explicable : Boullé maintient ses produits à température constante un temps suffisant pour que toute l'eau soit éliminée. L'existence d'une atmosphère sèche peut favoriser la formation du trimère à plus basse température.

3° La déshydratation du pyrophosphate acide est particulièrement

intéressante à étudier. Tous les phosphates plus ou moins hydratés peuvent être exprimés par la formule PO_3Na, xH_2O. Le pyrophosphate acide $P_2O_7Na_2H_2$ correspond donc à $x = 0{,}5$. A partir de cette valeur, dans les conditions réalisées ici, le départ se fait en deux temps :

1/5 part à 245°, en même temps qu'apparaît la forme insoluble dans les proportions de 20 à 25 o/o.

4/5 part à 340° : le produit est alors totalement anhydre et insoluble.

Ce phénomène rappelle la déshydratation du sulfate de calcium qui, lorsqu'elle est totale, donne naissance à un produit insoluble.

4° Les « traces huileuses » recueillies au-dessous de 235° ont été séparées et étudiées. Elles présentent les caractères du dimétaphosphate, mais tous les échantillons étaient souillés d'ortho — ou de pyrophosphate qui proviennent soit d'une transformation inachevée, soit d'une réhydratation rapide à l'air, et qui rendent toute analyse chimique incertaine : en effet, on ne dispose actuellement d'aucune bonne méthode de séparation de ces phosphates (7). Je me suis donc efforcée de contrôler la formation initiale de dimère par diverses méthodes.

B. — Analyse thermique différentielle. Etude des spectres de diffraction de rayons X. — Pour confirmer l'existence du dimétaphosphate, et préciser les conditions de sa formation, j'ai réalisé l'analyse thermique différentielle du phosphate monosodique jusqu'à 620°, et obtenu les spectres X des produits correspondant aux divers points singuliers de la courbe.

1° *Etude de la courbe d'analyse thermique.* — Toutes les courbes obtenues au cours d'expériences successives sont directement comparables. Alors que les résultats de Boullé (23) laissaient prévoir seulement trois crochets endothermiques (départ de l'eau de cristallisation de l'orthophosphate, formation de pyrophosphate, formation de sel de Maddrell) les courbes expérimentales apparaissent beaucoup plus complexes (fig. 17). On y observe successivement les accidents suivants : (les températures indiquées résultent de la moyenne de trois analyses différentes et tiennent compte de toutes les corrections).

a) ***Crochet endothermique A à 122°.***

b) ***Crochet endothermique B à 206°.***

c) ***Point d'inflexion C à 240°.***

d) ***Point anguleux D nettement marqué à 254°.***

e) ***Un maximum assez plat E à 261°*** correspondant à une transformation exothermique (Pour faire les corrections de température, on tient compte du fait que la position d'équilibre thermique s'est déplacée par suite des différences de capacité calorifique entre le phosphate étudié et l'alumine de référence).

f) Après le retour à l'équilibre, apparaît un nouveau ***Crochet endothermique F à 318°.***

g) ***Palier légèrement montant jusqu'à G à 527°.***

h) Enfin une dernière montée aboutissant en ***H à la fusion à 660°.***

Sur 3 expériences l'écart maximum à la température moyenne est de 6 o/o. Les points BCEF sont déterminés à 10° près, tandis que la précision sur A et D atteint 1°.

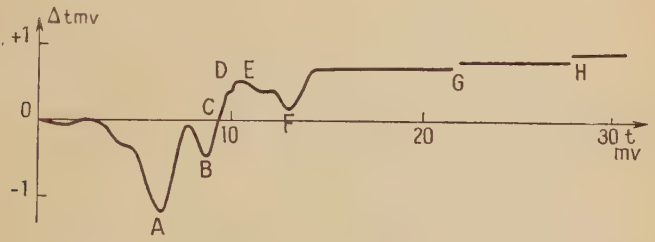


Fig. 17. — Analyse thermique différentielle du phosphate monosodique.

L'examen des spectres X de poudre (fig. 18) des sels correspondant aux domaines de températures ainsi définis, confrontés avec les indications chimiques vues plus haut, permet de suivre l'évolution du système.

Un certain nombre de raies parasites révèlent des mélanges dus au fait que les transformations n'affectent pas toute la masse au même instant. Pour plus de commodité j'ai porté dans le graphique 18 les raies qui sont communes à plusieurs clichés correspondant à des températures voisines : on voit ainsi apparaître un certain nombre de types bien définis qui permettent d'établir les grandes lignes de la filiation.

I. — Le début de la courbe d'analyse thermique s'interprète avec une grande facilité ; les spectres correspondant à la zone A-B (122°-206°) sont ceux de l'orthophosphate anhydre. Toutefois à 185°, on note encore quelques raies pouvant appartenir au monohydrate (6,16 f — 5,89 f — 5,015 tf — 2,77 f — 2,115 f). A 225°, au delà du point B, il n'y a plus trace d'orthophosphate. Les crochets endothermiques A et B sont causés par les départs d'eau de cristallisation puis de constitution :

$$A : PO_4NaH_2, H_2O \rightarrow PO_4NaH_2$$
$$B : \quad PO_4NaH_2 \rightarrow P_2O_7Na_2H_2$$

II. — La zone suivante BCDEF, située entre la formation de pyrophosphate (B) et la transformation totale en métaphosphate inso-

luble (F) est à la fois la plus intéressante et la plus difficile à interpréter.

Il suffit d'examiner cette portion de courbe d'analyse thermique ou les résultats cités plus haut pour se convaincre que dans tout ce domaine il existe autre chose que du pyrophosphate acide pur.

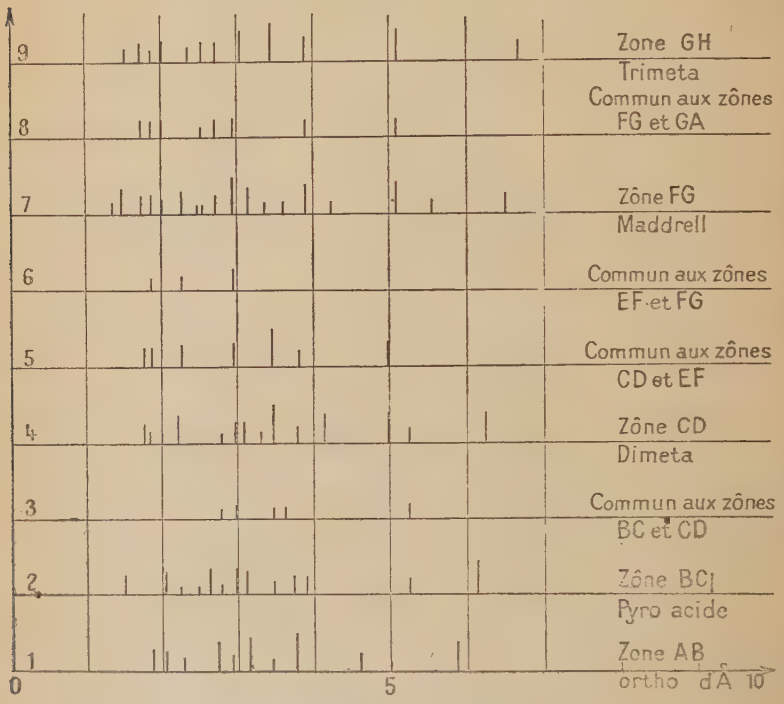
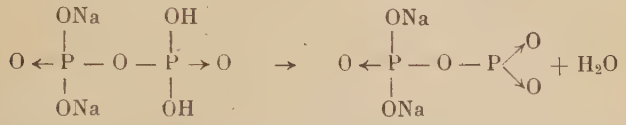


Fig. 18. — Evolution thermique de l'orthophosphate monodique. Spectres de diffraction de rayons X.

On a vu par ailleurs que la déshydratation du pyrophosphate acide en métaphosphate se fait en deux temps : 1/5 de l'eau part en C, le reste en F. Dans la zone CF existe donc un corps, ou un mélange de corps, de formule brute PO_3Na, $2/5H_2O$. En fait les spectres X de poudre correspondants présentent à la fois des raies qui peuvent appartenir au pyrophosphate acide (6,16 — 5,25 — 4,09 — 3,89 — 3,71 — 3,46 — 2,95 — 2,78 — 2,32), au sel de Maddrell (décelées dès 252°, mais surtout importantes à partir du dernier palier) (6,59 — 3,89 — 2,95 — 2,78 — 2,60 — 2,30 — 2,20 — 2,02 — 1,90 — 1,80 — 1,70 — 1,60 — 1,52) au dimétaphosphate, surtout nettes à 230°

(6,16 — 5,25 — 5,01 — 4,17 — 3,80 — 3,20 — 2,66 — 2,09 — 1,80 — 1,57).

Le pyrophosphate acide formé en B se déshydraterait donc partiellement en C pour donner du dimétaphosphate, l'énergie mise en jeu étant très faible comme le montre la courbe d'analyse thermique : on peut schématiser dès maintenant la déshydratation ainsi :



Le dimère très instable se transformerait lui-même très vite en insoluble (au point D) par un remaniement moléculaire faiblement exothermique. De plus entre 242° et 254°, les échantillons présentent des hydratations variables selon les régions de la masse étudiées. Pratiquement on observe entre C et D des mélanges de compositions très variables et difficiles à étudier à cause de leur facilité de réhydratation : composés de pyrophosphate, de dimétaphosphate soluble et parfois d'insoluble de Maddrell.

Entre D et F, les mélanges sont surtout formés de pyrophosphate acide et d'insoluble (appelé B par Boullé). On a vu que ces mélanges étaient composés de quatre molécules de pyrophosphate pour deux molécules de métaphosphate PO_3Na sans préjuger du degré de condensation. On peut penser que l'édifice cristallin ainsi constitué comprendrait « un noyau » sel de Maddrell ($_2PO_3Na$) lié à quatre molécules de pyrophosphate. D'après les diagrammes de poudre cet édifice cristallin n'est pas sensiblement modifié par rapport à celui du sel de Maddrell : en solution il serait immédiatement détruit. On pourrait également penser *a priori* que l'édifice cristallin est formé de sel de Maddrell et de dimétaphosphate dans les mêmes proportions, et par un processus analogue à celui imaginé plus haut; les molécules de dimétaphosphate s'hydrateraient assez vite pour donner à l'analyse l'apparence du pyrophosphate. Pour trancher cette question il suffit de suivre par pesée continue la déshydratation du pyrophosphate. On trouve qu'en fait les enregistrements faits avec des vitesses de chauffe différentes présentent tous des brisures ou des points d'inflexion dénotant une déshydratation par paliers, mais les proportions sont variables et jamais on n'observe de paliers s'étendant sur des dizaines de degrés.

2° *Cryoscopie.* — L'étude précédente ne m'a pas paru suffisante pour affirmer avec certitude l'existence du dimère soluble comme premier terme de la déshydratation du pyrophosphate, aussi ai-je eu recours à la cryoscopie : il suffisait en effet d'isoler les « traces hui-

leuses » soupçonnées contenir le dimétaphosphate et de déterminer la masse moléculaire apparente de ce produit. Le sel étudié, obtenu en arrêtant la déshydratation du phosphate initial juste au palier de la courbe d'analyse thermique qui suit le minimum B (zone CD), est entièrement soluble. L'alcool le sépare en couche huileuse qui a été isolée par décantation.

La méthode utilisée est la cryoscopie au point de transition du sulfate de sodium (cf. chap. I[er]).

Teneur en eau : Au rouge plusieurs échantillons ont perdu 19,5 o/o de leur poids. *A priori* cette perte de poids peut provenir d'un départ d'eau de constitution ou de cristallisation ou encore d'alcool qui serait retenu. Ces trois hypothèses vont être envisagées :

Pour une formule brute PO_3Na, xH_2O on trouve $x = 1{,}37$. Donc, si l'eau était entièrement de constitution, il ne pourrait s'agir que d'orthophosphate dont l'absence est démontrée par le précipité blanc que donne le nitrate d'argent. L'eau étant par suite au moins partiellement de cristallisation on peut envisager un mélange de dimères hydraté et anhydre, ou de pyrophosphate acide.

a) Supposant que toute l'eau est de cristallisation on trouve :

Poids de sel hydraté	Poids de sel anhydre	Abaissement cryoscopique	$\frac{\Delta t}{c} = \frac{K}{M}$
—	—	—	—
0,1358	0,1090	0,045	21,1
0,4389	0,353	0,13	19,8

Extrapolant à concentration nulle, on trouve :

$$K/M = 23, \text{ soit } M = 146{,}5;$$

or les masses apparentes théoriques sont respectivement :

$$P_2O_7Na_2H_2 = \frac{222}{3} = 74$$
$$(PO_3Na)_2 = 204$$

on n'a donc certainement pas du pyrophosphate pur. Si le métaphosphate était pur le coefficient d'ionisation serait de $146{,}5/204 = 0{,}72$.

b) On peut supposer le mélange formé de

$$xP_2O_7Na_2H_2 + y(PO_3Na)_2,\ 3H_2O$$

avec :

$$x + 3y = 2{,}74 \qquad \text{et} \qquad x + y = 1$$

soit :

$$x = 0{,}13 \qquad y = 0{,}87$$

Dans ces conditions :

$$\Delta t = \frac{Kc}{M} = \frac{Kc_1}{M_1} + \frac{Kc_2}{M_2}$$

M étant la masse moléculaire apparente, M_1 et M_2 les masses moléculaires des composants, c_1 et c_2 leurs concentrations, avec :

$$c_1 = 0{,}13c \quad \text{et} \quad c_2 = 0{,}87c$$

d'où :

$$\frac{1}{M} = \frac{0{,}13}{74} + \frac{0{,}87}{204} = \frac{0{,}39}{222} + \frac{0{,}87}{204} = 0{,}00175 + 0{,}00426 = 0{,}00601$$

$$M = 167$$

ce qui donnerait comme coefficient d'ionisation moyen *0,88*.

c) L'aspect visqueux du produit étudié pouvait suggérer l'idée d'un composé alcoolique, une molécule d'alcool remplaçant l'eau de cristallisation. Pour une formule supposée

$$PO_3Na,\ xC_2H_5OH$$

on trouve :

$$\frac{xC_2H_5OH}{PO_3Na,\ xC_2H_5OH} = \frac{19{,}5}{100}$$

$$x = 0{,}522$$

soit sensiblement $(PO_3Na)_2,\ C_2H_5OH$.

La masse apparente serait alors de $\frac{204 + 46}{2}$ soit *125 ;* or dans ces conditions la cryoscopie donne $M = 182$.

L'écart est donc beaucoup trop fort.

On peut donc conclure avec certitude à l'existence de dimétaphosphate dans les produits de déshydratation du pyrophosphate acide. Ce dimère, très instable, évolue rapidement vers une forme plus stable, insoluble, capable de former un édifice cristallin stable avec le pyrophosphate acide non déshydraté, ou le dimère soluble réhydraté.

Finalement les dernières molécules acides se déshydratent à 320° (en F) et la masse se transforme complètement en insoluble sans qu'on ait pu mettre en évidence à cette température de dimétaphosphate soluble intermédiaire ; quelques raies du spectre de poudre X n'excluent pourtant pas cette éventualité (5,5 f—3,63 f—3,10 f=1,40 m).

III. — Entre F et H tous les spectres sont semblables et comportent exclusivement des raies déjà signalées pour l'insoluble de Maddrell B; avec çà et là, des raies de la forme D, ainsi que des traces de trimétaphosphate à partir de 450° (5,6—6,8) facilement interprétables par le fait que les transformations des formes B et D en trimère se font à des températures différentes. Les spectres trouvés ici sont identiques à ceux de Partridge, Everett, Hicks et Smith (20) qui distinguent un réarrangement moléculaire du sel de Maddrell, insensible sur les courbes d'analyse thermique, vers 425°.

IV. — Pour les températures correspondant à la zone GH (530°-650°), tous les spectres obtenus sont identiques au spectre du trimétaphos-

phate préparé par la méthode de Knorre, et conformes aux données de la littérature.

J'ai essayé vainement de mettre en évidence les raies du tétramétaphosphate dont l'existence a été discutée dans cette zone : il faut penser que le tétramère dont le domaine thermique d'existence se place au-dessous de celui du métaphosphate B (16) n'apparaît ici que fortuitement dans des produits de trempe.

V. — Au delà du dernier point singulier H le produit final est liquide et par refroidissement donne le sel de Graham vitreux souvent appelé « hexamétaphosphate ». Le point de fusion H trouvé à 650° se trouve en bon accord avec les résultats de Boullé (640°).

Conclusion. — Dans tous les cas, le premier métaphosphate formé à partir du pyrophosphate acide est la variété dimère, il faut donc modifier ainsi la filiation classique :

$$P_2O_7Na_2H_2 \xrightarrow[235°]{} (PO_3Na)_2 \xrightarrow[250°]{} \text{Maddrell...}$$

Les deux variétés de sel insoluble signalées par Boullé et retrouvées par Partridge, Everett, Hicks et Smith se forment à partir du dimère soluble. Ils donnent ensuite le trimétaphosphate et il n'y a plus rien à changer à la filiation habituelle.

On voit donc que tous les métaphosphates cristallisés connus trouvent place dans cette filiation à l'exception du mono et du tétramère. On sait que ces deux sels font l'objet de méthodes de préparation très particulières. On verra au chapitre suivant que leur absence ici est parfaitement normale. En particulier, le pyrophosphate acide doit donner directement naissance au dimère et il ne faut pas chercher à mettre en évidence un monomère intermédiaire.

CHAPITRE IV

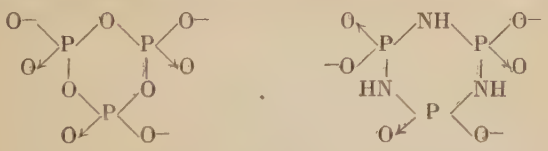
PROPRIÉTÉS ET STRUCTURES DES MÉTAPHOSPHATES

Au cours de ce travail, les différents métaphosphates ont été désignés comme des polymères, de degrés de condensation différents, du « métaphosphate » PO_3Na, selon la terminologie courante : Depuis plus de cent ans, en effet, on s'est efforcé d'attribuer à chacune des variétés de métaphosphates un degré de polymérisation déterminé. Certains auteurs récents (Partridge, Everett, Hicks et Smith, par exemple) se refusent à une telle nomenclature : ils préfèrent numéroter simplement les diverses formes, et les considèrent comme des variétés allotropiques cristallines d'une même espèce chimique. En fait, il est certain que, dans le cas des verres, tout essai d'attribution

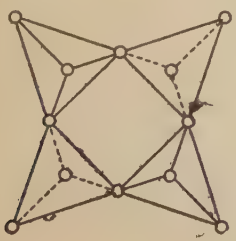
d'un degré de polymérisation est dénué de sens ; et dans le cas des solides cristallisés, les études modernes montrent que la maille cristalline a seule une réalité physique. Toutefois les propriétés différentes des corps de même formule brute ne peuvent s'interpréter que par un arrangement différent des atomes et la détermination de la structure de ces différents composés présente un intérêt primordial. Lorsque le réseau cristallin révèle des mailles ou des cycles, cette structure peut fort bien se conserver sous forme de molécules cycliques polymérisées en solution. Dans ce cas l'attribution d'un degré de polymérisation conserve un sens physique.

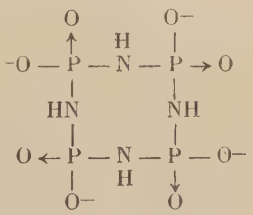
Jusqu'à présent deux métaphosphates seulement ont été étudiés au point de vue structurel, or il existe une concordance parfaite entre les conclusions des études en solution et à l'état solide :

Le degré de polymérisation 3 attribué depuis longtemps au sel soluble le mieux connu est établi de façon certaine par des mesures cryoscopiques. En 1942, Caglioti, Giacomello et Bianchi (24) ont pu faire une étude cristallographique complète des cristaux correspondants par la méthode de Patterson et ils ont montré que leur structure était celle de cycles hexagonaux à trois atomes de phosphore et trois atomes d'oxygène, identique à la formule proposée depuis longtemps par les chimistes. Ce résultat a été récemment confirmé par une étude du spectre d'absorption infra-rouge (25). On connaît d'ailleurs l'acide trimétaphosphimique cristallisé dont la structure est très analogue :



De la même façon, le degré de polymérisation du tétramétaphosphate avait été déterminé en solution par cryoscopie ; or la diffraction des électrons a révélé dans le métaphosphate d'aluminium des mailles cycliques, constituées par des ions $(P_4O_{12})^{4-}$ (26) les oxygènes des différents ions $P_4O_{12}^{4-}$ forment des groupes de coordination octaédriques autour de chaque ion métallique Al^{3+}. Le sel doit donc être formulé $Al_4(P_4O_{12})_3$. Dans ce cas aussi il existe une analogie frappante avec l'acide tétramétaphosphimique :





L'étude suivante a pour but d'apporter une contribution à l'étude des structures des métaphosphates et des polyphosphates et d'en proposer une interprétation susceptible de s'étendre à toute une catégorie de composés du même type.

Pour faciliter l'exposé, je commencerai par indiquer les lignes générales de l'interprétation théorique. Les résultats expérimentaux exposés plus loin en seront une illustration. En fait c'est eux qui sont à l'origine de cette théorie.

On a déjà remarqué combien le comportement des métaphosphates se rapproche de celui des anhydrides :

Formellement, l'anhydride phosphorique est l'anhydride de l'acide dimétaphosphorique, et non de l'acide hypothétique $P(OH)_5$:

$$P_2O_5 + H_2O \rightarrow P_2O_6H_2 \quad \text{ou} \quad (PO_3H)_2$$

tandis que les métaphosphates sont les anhydrides des autres phosphates connus :

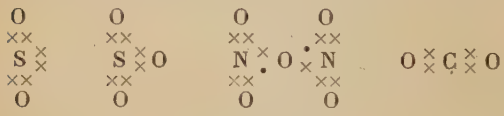
$$PO_3^- \rightarrow PO_4^{3-}$$
$$(PO_3)_2^{2-} \rightarrow P_2O_7^{4-}$$
$$(PO_3)_3^{3-} \rightarrow P_3O_{10}^{5-}$$
$$(PO_3)_4^{4-} \rightarrow P_4O_{13}^{6-}$$

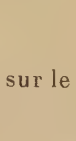
Les propriétés qui seront rappelées, ou mises en évidence plus loin, montrent qu'il y a là plus qu'une analogie formelle :

Les anhydrides sont essentiellement des corps capables de fixer de l'eau pour donner des acides, c'est-à-dire qu'ils ont un octet incomplet, capable d'être accepteur pour un doublet de l'oxygène de l'eau, ou de tout autre donneur (oxyde métallique, etc...).

Les molécules d'anhydride peuvent parfois s'associer (P_4O_{10}) et former des chaînes vitreuses (SiO_2).

Exemples de structures d'anhydrides :



De même PO_3Na possède un octet incomplet sur le phosphore  .

Il est donc certain, *a priori*, qu'il peut fixer des donneurs, ce qui explique aussi bien son hydratation facile que l'existence de chaînes de longueurs variées — ou de réseaux — dans les verres.

Il n'y a pas lieu de distinguer les anhydrides des autres groupements possédant un octet incomplet : La force de la fonction anhydride, le caractère non saturé, la valence libre, sont trois notions qui

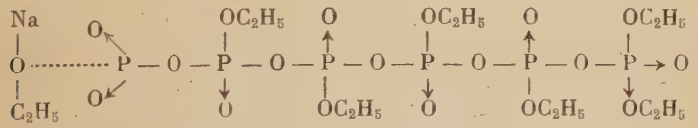
se complètent. Un calcul, mené en collaboration avec A. Laforgue (27) et fondé sur la méthode des orbitales moléculaires et de l'effet de charge, permet de classer les groupes XO_3, auxquels il manque un doublet, par « indice de valence libre », et de prévoir leur aptitude à fixer d'autres groupements, à se polymériser et à former des verres. Dans cette classification, l'ion métaphosphorique se place entre SO_3 et SiO_3^{--}, comme il est normal d'après la place du phosphore entre le silicium et le soufre, et la valence libre croît de SiO_3 à SO_3^{--}, de 0,12 à 0,22. Les molécules d'anhydrides ne se distinguent des autres groupes que par la charge. Il est remarquable que PO_3^- se place ainsi à la limite des groupes XO_3 bien connus à l'état monomère (NO_3, CO_3^{--}, BO_3^{--}, SO_3).

Ces considérations permettent de mieux comprendre les propriétés des métaphosphates en fonction de leur structure. On va essayer de le montrer, en regroupant les caractères essentiels de chacun d'eux, et en complétant leur étude.

1° Le monométaphosphate.

Présentant un octet incomplet, classé entre SO_3 et SiO_3^{--}, l'ion PO_3^- doit avoir tendance à fixer énergiquement l'eau ou tout autre « donneur ». On doit en connaître des polymères, notamment des chaînes vitreuses. Pourtant la stabilité du monomère est assez grande.

En fait, ce sel, isolé par P. Pascal (28), est fort difficile à préparer. Il ne se forme pas directement, et le rendement est toujours très mauvais. Pour l'obtenir on passe nécessairement par l'hexamétaphosphate d'éthyle. On peut penser que ce corps fixe sur la lacune de son dernier octet l'oxygène d'une molécule d'éthylate de sodium :



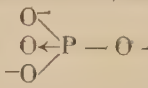
L'équilibre de l'édifice se romprait et il se formerait l'orthophosphate $PO_4Na(C_2H_5)_2$, qu'on observe effectivement ; le groupement pentamétaphosphorique restant se désagrégerait de proche en proche par un processus analogue. L'orthophosphate diéthylique lui-même se décomposerait partiellement en oxyde d'éthyle et monométaphosphate et pourrait rester en équilibre avec ce dernier.

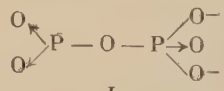
Ce monométaphosphate fixe les donneurs, aussi est-il très hygroscopique et paraît pouvoir retenir de l'alcool. Par contre, il semble qu'il ne se polymérise pas par chauffage (28) : ses polymères sont obtenus par voie directe.

2° Le dimétaphosphate soluble.

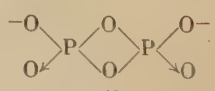
Le degré de polymérisation de ce composé lui est assigné en solution par la cryoscopie comme on l'a vu plus haut. De plus, c'est l'acide dimétaphosphorique qui se forme directement par hydratation du pentoxyde de phosphore, P_2O_5 ; la déshydratation de l'acide pyrophosphorique ou du sel acide donne encore la forme dimère. On a vu que cette déshydratation met en jeu une énergie très faible et n'est jamais totale : elle laisse subsister une partie de l'eau, jusqu'à la transformation totale en sel insoluble. L'examen aux rayons X suggère également que certains plans du réseau cristallin restent inchangés au cours de cette déshydratation partielle (cf. graphique 18).

Inversement, l'anion dimétaphosphorique fixe l'eau avec une grande facilité pour se transformer en ions pyro puis orthophosphoriques. Cette facilité à gagner et à perdre de l'eau le rapproche des permutites. Le sel de sodium décompose des sels dont l'anhydride est volatil, tels les nitrates et les carbonates, et forme des pyro ou polyphosphates, jouant exactement le rôle d'un anhydride. Son spectre infra-rouge (fig. 19) présente entre 6 μ et 15 μ huit bandes, dont six appartiennent également au spectre du pyrophosphate acide, ce qui implique une symétrie voisine. Selon le degré d'hydratation du corps sirupeux, on observe un déplacement d'une bande d'absorption infra-rouge de 10,4 μ à 10,7 μ (10,6 μ pour le pyrophosphate acide).

Tous ces caractères incitent à attribuer à ce métaphosphate une structure aussi proche que possible de celle du pyrophosphate acide. La structure de l'acide pyrophosphorique a été établie (29) par diffraction des électrons ; elle se compose de deux tétraèdres liés par un sommet  . On voit que selon la position respective des atomes d'hydrogène et de sodium deux structures sont possibles pour le dimère :

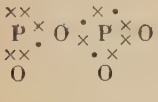


I



II

la deuxième formule pouvant comporter une isomérie cis-trans. L'analogie des spectres de diffraction des rayons X et d'absorption dans l'infra-rouge du pyrophosphate acide et du dimétaphosphate militent en faveur de la forme I.



Cette structure interprète parfaitement les propriétés de ce composé : Le phosphore tricoordiné et présentant un octet incomplet a typiquement une structure d'anhydride ; il fixe l'eau, les groupements

polaires, donc doit être peu stable, et donner des associations moléculaires, ce qui, on l'a vu, est bien vérifié.

Etant donné la difficulté qu'il y a à conserver en solution le dimétaphosphate, surtout en milieu basique, je n'ai pas effectué de titrage

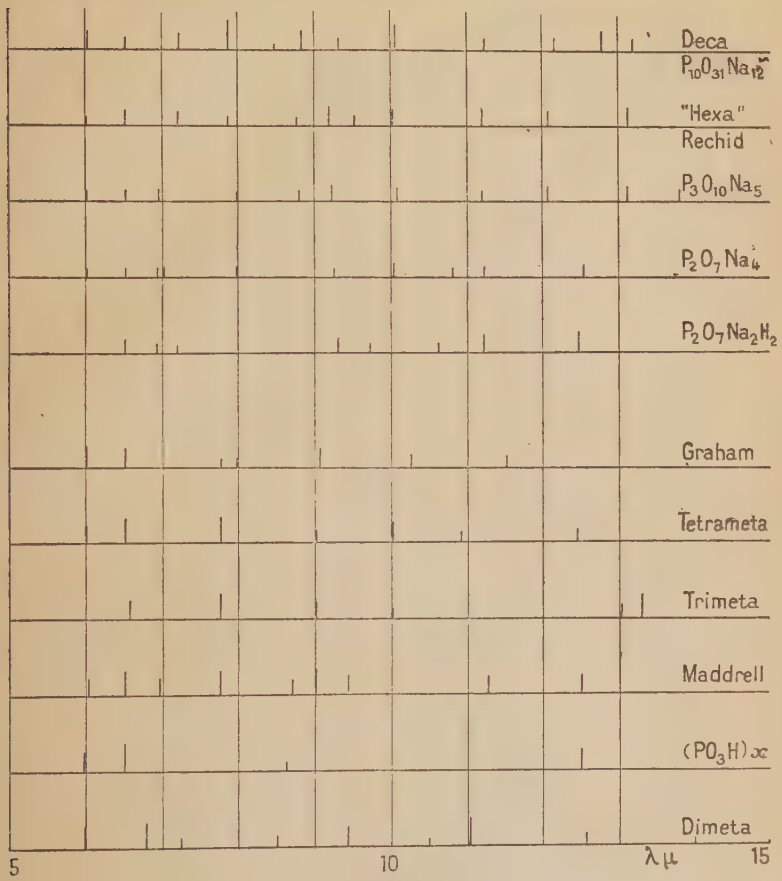


Fig. 19. — Spectres d'absorption infra-rouge (6-15 μ) des méta, pyro et polyphosphates de sodium.

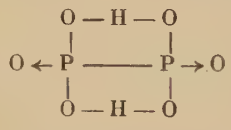
potentiométrique de l'acide dimétaphosphorique, ni étudié systématiquement ses complexes ; on sait seulement qu'en solution la réaction de ce sel est légèrement acide et qu'il semble former des complexes (il décolore le sulfocyanure ferrique) ; mais il n'est pas exclu que ce soient les caractères du pyrophosphate apparu en solution.

3° Sel de Maddrell et acide insoluble $(PO_3H)_x$.

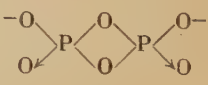
Complètement insolubles, le sel de Maddrell sous ses deux formes, ainsi que l'acide décrit par R. Rechid (18) n'ont pu être étudiés par cryoscopie. Aucune donnée certaine ne permet d'attribuer un degré de polymérisation quelconque à ces composés longtemps considérés comme monomères : cette notion n'a d'ailleurs guère de sens lorsqu'il s'agit de solides insolubles. Toutefois il semble normal de rapprocher le sel et l'acide insolubles et de les étudier tous deux à cette place en effet leurs modes de formation sont très analogues :

Ces deux composés se forment à partir de la forme dimère soluble avec une faible variation d'énergie et d'autre part la susceptibilité magnétique du sel de Maddrell le classe entre le mono et le trimère (3o).

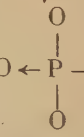
Il faudrait donc peut-être voir dans ces formes insolubles des édifices cristallins présentant une maille élémentaire obtenue par simple remaniement moléculaire du dimétaphosphate soluble. On peut alors penser à la deuxième forme possible pour le dimère (forme cyclique), les isomères cis et trans pouvant même correspondre aux formes B et D. L étude des spectres infra-rouges n'a pourtant pas permis de déceler une telle isomérie, qui peut d'ailleurs se traduire par une modification des bandes dans une région plus lointaine. Le spectre du sel de Maddrell dans la région étudiée présente en tout neuf bandes dont quatre sont les quatre bandes de l'acide insoluble. Il est donc indéniable que ces deux composés présentent une grande analogie de structure, le sel étant toutefois moins symétrique que l'acide. On pourrait envisager pour l'acide une structure telle que *a*) :



a



b

mais elle semble difficilement compatible avec l'acidité forte très facilement observable de ce corps et d'autre part ce serait le seul exemple actuellement connu de liaisons  coplanaires. Il semble donc préférable d'attribuer à tous ces composés insolubles la structure *b*) dans laquelle le cycle serait plan et les

liaisons $\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>\!P$ situées dans un même plan perpendiculaire au premier.

La présence d'hydrogène doit perturber très peu les liaisons P — O qui doivent être toutes équivalentes, tandis que la présence d'atomes de sodium doit diminuer la symétrie.

Les propriétés de ces composés insolubles ne sont guère étudiables, pourtant le sel de Maddrell présente toujours une réaction très légèrement acide (pH = 5,4). L'acide insoluble a les réactions très nettes d'un acide fort monoacide, de constante $K = 10^{-1,8}$, mais au cours du titrage, il se solubilise partiellement par hydratation en acide pyrophosphorique (7). L'acidité apparente peut être due à un acide soluble procédant du premier. Il attaque un certain nombre de composés organiques en les carbonisant (papier, étoffe...); il fixe donc de l'eau de manière très énergique. Ni l'acide, ni le sel ne semblent former de complexes.

4° Trimétaphosphate.

Ce sel est le mieux connu et le plus stable de tous les métaphosphates. On a déjà vu que pour des raisons chimiques et physiques il faut lui attribuer la structure d'un cycle à 6 éléments. J'ai pu vérifier (7) que l'acide correspondant est un acide fort ($K = 10^{-1,8}$), monoacide, ce qui correspond à une ionisation simultanée des trois fonctions acides.

Bien que tous les octets du phosphore soient saturés, le trimétaphosphate de sodium est, lui aussi, capable de décomposer le nitrate de sodium avec mise en liberté d'oxydes de l'azote et formation de triphosphate par ouverture du cycle, mais à une température plus élevée que le dimère.

Soit qualitativement, soit par la méthode potentiométrique (31), je n'ai décelé la formation d'aucun complexe, ni avec le fer, ni avec le plomb. La méthode polarographique a conduit P. Souchay (32) au même résultat. Les différentes formes cristallines connues présentent les mêmes caractères. Le spectre d'absorption infra-rouge, réalisé récemment par Lecomte et Boullé (25) et que j'ai obtenu également, comprend 7 bandes dont 3 appartiennent aussi au spectre du sel de la Maddrell.

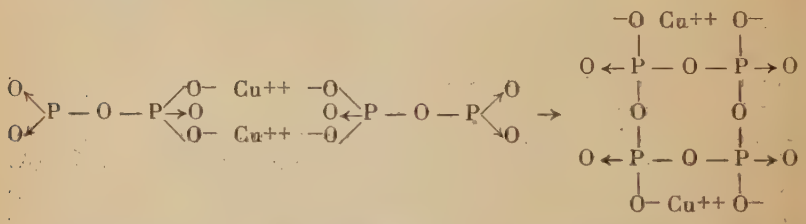
5° Tétramétaphosphate.

Comme le trimère, le tétramétaphosphate est constitué de cycles. Son spectre infra-rouge comporte 7 bandes comme celui du trimère, ce qui correspond à une symétrie de même ordre, en outre ces deux spectres présentent un certain nombre de bandes communes;

3 d'entre elles 6,7 μ, 7,8 μ, 9 μ se trouvent également dans le spectre du sel de Maddrell, mais n'existent ni dans le spectre du dimère soluble, ni dans celui du pyrophosphate acide. On est donc fondé à penser que ces 3 bandes correspondent aux vibrations du groupement PO_2Na qui se retrouve dans ces différents composés, si l'on admet les structures proposées.

Le tétramétaphosphate semble présenter toutefois de grandes différences avec les sels étudiés précédemment.

En premier lieu il n'apparaît pas de façon normale dans la filiation des métaphosphates en fonction de la température. Pour préparer le sel de sodium, il faut passer par l'intermédiaire de sels de métaux divalents (sel de cuivre dans la méthode de Warschauer (33)) préparés à basse température (inférieure à 280°). Ce mode de préparation suggère une interprétation : Dans le cas des métaux polyvalents, le dimétaphosphate, premier sel normalement formé dans le cas du sodium, ne peut exister pour des raisons purement stériques : il se formerait alors du tétramétaphosphate, deux anions dimétaphosphoriques étant reliés par le cation. Un remaniement moléculaire conduirait alors à la forme cyclique capable d'exister sous forme de sel de sodium stable, après double décomposition :



Ce sel présente d'autres différences nettes avec le trimère. Tandis que ce dernier est le sel d'un monoacide fort, tous les essais de titrage potentiométrique effectués soit sur des échantillons que j'avais préparés, soit sur des échantillons appartenant à la collection du laboratoire, ont révélé 4 acidités de forces $K_1 = 2{,}5 . 10^{-3}$, $K_2 = 4{,}0 . 10^{-7}$, $K_3 = 6{,}0 . 10^{-9}$ et $K_4 = 4{,}0 . 10^{-12}$ (?). Les acidités 1 et 3 correspondent à des inflexions nettes de la courbe de titrage (le sel en solution 0,04 *n* présente un *p*H de 9), tandis que les acidités 2 et surtout 4 sont beaucoup moins certaines. En outre, les titrages effectués ne correspondent pas à la masse de métaphosphate dissous. Il faut donc songer à des équilibres en solution ; il peut y avoir : 1° transformation partielle en pyrophosphate (des traces sont décelées par la précipitation du sel de zinc) ou 2° isomérisation du cycle où les 4 acidités sont équivalentes, en une chaîne où tous les atomes d'hydrogène ne jouent pas le même rôle.

Le tétramère est enfin capable de former des complexes avec les

métaux lourds (31). Avec les sels ferriques, il est facile de se rendre compte qualitativement que le tétramétaphosphate décolore les solutions ferriques et masque le fer à ses réactifs. L'addition d'une solution de chlorure ferrique à une solution de tétramétaphosphate de sodium fait varier le potentiel d'une électrode de platine plongée dans la solution ; on observe deux paliers très nets (fig. 20). Les quantités de chlorure ferrique qui correspondent à ces paliers sont entre elles dans le rapport 1/2 : la réaction a donc lieu en deux temps. Dans la

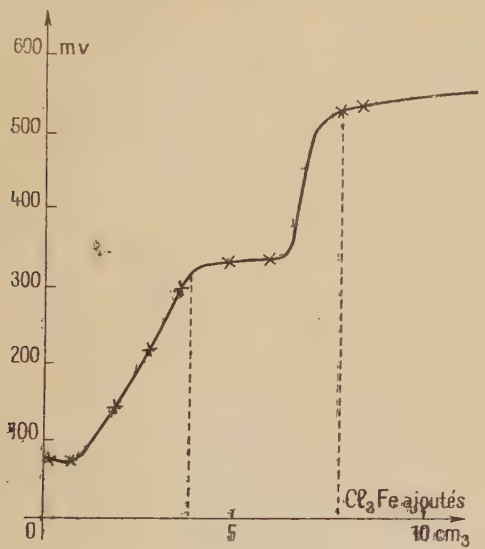


Fig. 20. — Complexes du tétramétaphosphate.

solution finale, il se dépose une poudre blanc rosé peu soluble où la moitié seulement du fer est masquée à ses réactifs.

I. — Dans une solution connue de tétramétaphosphate on verse goutte à goutte du chlorure ferrique en suivant la réaction par potentiométrie ; on arrête lorsque le deuxième palier est atteint.

Métaphosphate $(PO_3Na)_4$		Chlorure ferrique		Rapport mol. méta/ mol. chl.
Poids	Nb. molécules	Poids	Nb. molécules	
0,0758 g.	$1,88.10^{-4}$	0,0628 g.	$3,87.10^{-4}$	0,486
0,1262 g.	$3,12.10^{-4}$	0,1005 g.	$6,19.10^{-4}$	0,505

La formation de complexe se fait donc dans les proportions suivantes :

jusqu'au premier palier $(PO_3Na)_4$, Cl_3Fe,
jusqu'au deuxième palier $(PO_3Na)_4$, $2Cl_3Fe$

de plus, le chlore est masqué respectivement pour 2/3 et 1/3 à ses réactifs dans les deux complexes successivement formés. Le chlorure de sodium formé peut être titré par le nitrate d'argent en présence de chromate de potassium. Les deux solutions étudiées précédemment ont fourni les résultats suivants : le nitrate d'argent utilisé était 0,095 *n*.

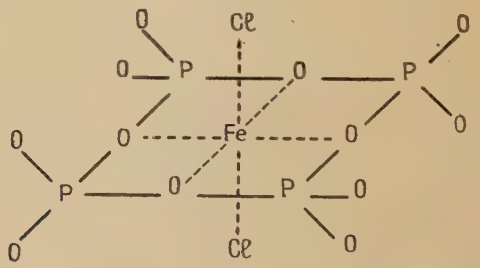
Solution	Volume de nitrate nécessaire	Nombre de molécules de chlorure de sodium	Nombre de molécules de Cl_3Fe	Rapport : nombre de mol. apparentes/ nombre vrai
1	8 cm³	$7{,}50.10^{-4}$	$2{,}50.10^{-4}$	0,645
2	13,7 cm³	$13{,}05.10^{-4}$	$4{,}35.10^{-4}$	0,70

soit en moyenne un rapport de $0{,}67 = 2/3$.

On peut donc conclure à la formation des complexes :

$$\left[\begin{matrix}(PO_3)_4\\ Fe\\ Cl_2\end{matrix}\right]Na_3 \quad \text{et} \quad \left[\begin{matrix}(PO_3)_4\\ Fe\\ Cl_2\end{matrix}\right]Fe.$$

On peut envisager pour structure de ce complexe la possibilité qu'un atome de fer soit logé au centre du cycle tétramétaphosphorique, les deux atomes de chlore étant situés de part et d'autre du plan de ce cycle sur un axe perpendiculaire :



6° Sel de Graham.

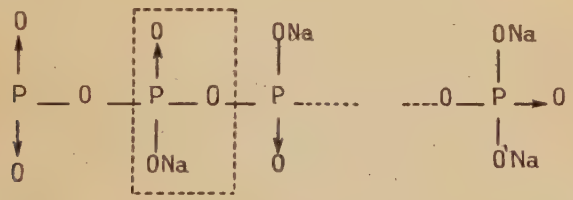
Le sel de Graham, parfois aussi appelé « hexamétaphosphate » est le verre obtenu par refroidissement du métaphosphate de sodium fondu. Selon la température à laquelle a été porté le liquide, et la

vitesse de refroidissement, il est certain que les verres obtenus diffèrent notablement. Les déterminations de masses moléculaires apparentes ont donné les résultats les plus variés, allant de quelques centaines à plusieurs milliers, ce qui est normal quand il s'agit de verres. J'ai essayé de déterminer les forces des acides correspondants. Les courbes de *p*H obtenues ont été variables selon les échantillons. Pour quatre échantillons, j'ai obtenu des inflexions se plaçant respectivement aux *p*H :

$$\begin{cases} 2\text{-}4{,}7\text{-}8 \\ 4{,}5\text{-}7\text{-}8 \\ 5{,}2\text{-}8 \\ 4\text{-}7\text{-}9{,}4. \end{cases}$$

ce qui suggère des structures assez variées. En effet les groupes PO_3^- peuvent s'associer en chaînes, en cycles ou en réseaux.

Le spectre infra-rouge comporte des bandes qui rapprochent nettement le sel de Graham de la structure du pyrophosphate, où comme on le verra plus loin, des polyphosphates : il comporte toutefois moins de bandes dans la région étudiée. On peut songer à une structure généralement linéaire, très longue où il ne subsiste que les bandes dues aux motifs PO_3Na ; toute symétrie propre à la molécule ayant disparu.



Toutefois il est bien connu que les métaphosphates vitreux sont capables de former des complexes, notamment de complexer les sels de calcium ; cette propriété est à la base de presque toutes les nombreuses applications industrielles de ce corps. J'ai étudié en particulier les complexes formés avec les sels ferriques et plombiques. Les complexes du fer, blancs, sont décomposés à l'ébullition par les bases alcalines ; ils sont amorphes ; après 10 heures de pose, on n'obtient par diffraction des rayons X avec une anticathode de molybdène ou de fer qu'un très faible halo. Les sels de plomb sont également complexés. Ils forment des grains durs, vitreux, décomposables à l'ébullition par l'acide chlorhydrique. On a signalé le passage du sel de Graham à un hexamétaphosphate de sodium cristallisé par l'intermédiaire du sel de plomb (34) : si le sel de plomb est un complexe, ce passage doit obligatoirement nécessiter un profond remaniement

de structure. Pour vérifier ce fait j'ai étudié de plus près le sel de plomb formé à partir du sel de Graham :

L'anion métaphosphorique est masqué à ses réactifs : il ne précipite plus le nitrate d'argent. Le plomb est également masqué ; l'iodure de potassium ne donne aucune coloration.

Cinq analyses ont donné pour moyenne :

Pb	33	o/o
P	20,4	»
H_2O.	4,72	»

Si on attribue au sel la formule $P_xO_yPb_zNa_t$, on trouve :

$$\frac{P}{Pb} = \frac{31x}{207z} = \frac{80,4}{33}$$

$$\frac{x}{z} = 4.12 \sim 4.$$

Le plomb étant en général tétracoordiné dans ses complexes la formule du complexe étudié pourrait donc être :

$$[Pb(PO_3)_4]Na_2, mH_2O$$

avec :

$$18m = \frac{4,72}{100} \times 569 = 26,8$$

$$m = 1,495.$$

D'où la formule proposée pour le complexe :

$$[Pb(PO_3)_4]Na_2, \frac{3}{2} H_2O.$$

Vérifications :

	Calculé		Trouvé	
Pb	$\frac{207}{596} = 34,5$	o/o	33	o/o
P	$\frac{124}{596} = 20,7$	»	20,4	»
H_2O . . .	$\frac{27}{569} = 4,75$	»	4,72	»

On peut donc admettre comme démontrée la formule du complexe.

La formation de tels complexes s'interprète facilement si l'on pense que dans les verres il doit se présenter des chaînes de longueur variable, mais faciles à rompre. Le plomb, ou n'importe quel autre élément peut facilement s'entourer de groupement PO_3 et se trouver masqué dans l'intervalle des mailles.

Il est alors certain que le passage du complexe plombique à tout

autre sel ne peut avoir lieu qu'après un complet remaniement de structure. De la connaissance de la structure de l'un de ces sels on ne peut déduire aucun renseignement sur la structure probable des autres.

7° Les polyphosphates.

Aux métaphosphates on rattache directement, on l'a vu, les polyphosphates qui apparaissent comme les sels saturés des métaphosphates considérés comme anhydrides.

Les spectres infra-rouges, dans la région comprise entre 6 μ et 15 μ présentent de très grandes analogies entre eux et avec ceux du pyrophosphate et du sel de Graham ; on y retrouve également quelques bandes du dimétaphosphate sirupeux. Ces analogies semblent bien indiquer que tous ces composés doivent avoir une forme en chaîne où la symétrie propre de la molécule est réduite : seules apparaissent les bandes caractéristiques du motif principal PO_3Na. Les polyphosphates où tous les octets du phosphore sont complets ne pourraient d'ailleurs pas former le cycle.

Comme l'acide pyrophosphorique, les acides qui dérivent de ces sels présentent des acidités de forces diverses : trois acidités pour le triphosphate et le décaphosphate. Ils forment également des complexes :

Le nitrate ferrique ajouté dans une solution de triphosphate donne d'abord une liqueur claire ou se forme bientôt un trouble puis un précipité blanc jaunâtre, où le fer est masqué à ses réactifs (notamment au sulfocyanure de potassium). Un excès de nitrate permet alors d'obtenir un sel de fer qui donne une coloration rouge avec le sulfocyanure ; une nouvelle addition de triphosphate décolore à nouveau cette solution. De cette propriété on peut déduire une méthode de *dosage volumétrique simple du triphosphate*. Au cours de nombreux essais, j'ai toujours obtenu une précision au moins égale à 0,5 o/o.

Le dernier sel ferrique formé correspond rigoureusement à la composition :

$$(P_3O_{10})_3Fe_4.$$

Le chlorure ferrique ajouté goutte à goutte dans une solution de triphosphate donne un gel jaunâtre qui, à chaud, rougit, tandis que du chlore se dégage ; le complexe formé à froid contient donc du chlore. La méthode potentiométrique décèle deux paliers de potentiel nets au cours de l'addition de chlorure ferrique à une solution de triphosphate ; les quantités de chlorure nécessaires sont rigoureusement dans le rapport 1/2 (fig. 2),

Pour une solution renfermant 0,117 g. de triphosphate octohydraté, soit $2{,}28.10^{-4}$ molécule, il a fallu verser pour atteindre le premier

palier 4,75 cm³ d'une solution de chlorure ferrique renfermant $2{,}24.10^{-4}$ molécule. Les deux paliers correspondent donc respectivement à :

$$P_3O_{10}Na_5 + Cl_3Fe \rightarrow \left[\begin{matrix} P_3P_{10} \\ Fe \\ Cl \end{matrix}\right] Na_3 + 2ClNa$$

$$P_3O_{10}Na_5 + 2Cl_3Fe \rightarrow \left[\begin{matrix} P_3O_{10} \\ Fe \\ Cl \end{matrix}\right] Fe + 5ClNa$$

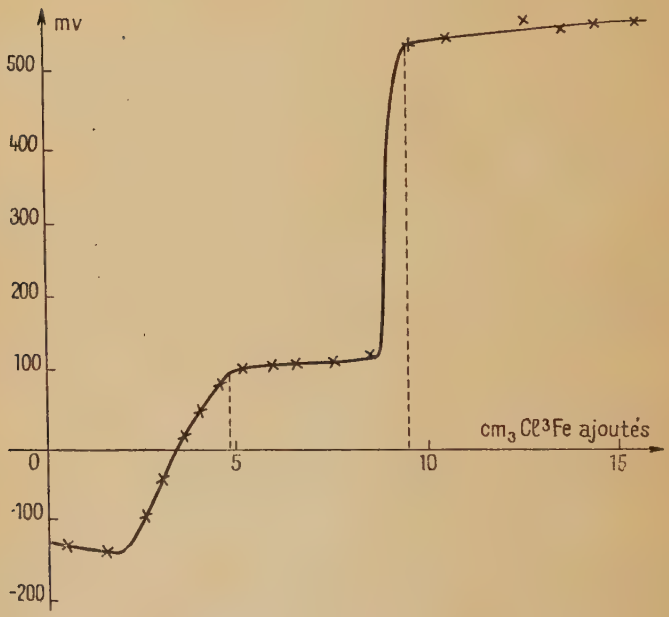


Fig. 21. — Complexes ferriques du triphosphate.

Il semble donc que les structures des complexes formés avec le nitrate ou le chlorure ferriques soient différentes ; ce phénomène peut être interprété aisément par des considérations stériques, le chlore se logeant plus facilement que l'ion NO_3^-. Dans le cas du sulfate ferrique, le complexe ne se forme pas, pour une raison analogue : Bonneman signale une décomposition en pyrophosphate.

Il serait intéressant de pouvoir étudier complètement, les structures des différents phosphates, sur lesquelles on n'a actuellement que des aperçus.

Un certain nombre de points paraissent pourtant acquis :

Les deux « classes » de métaphosphates connus : corps vitreux, et corps cristallisables, sont des produits de polymérisation de l'ion simple PO_3^- qui ne peut exister à l'état monomère que dans des conditions exceptionnelles.

Si la polymérisation se fait en chaîne linéaire ou ramifiée, de longueur indéterminée, on obtient un verre ou un corps plus ou moins visqueux.

Si, au contraire, la chaîne reste courte et se ferme sur elle-même en un cycle, la maille ainsi formée subsiste aussi bien en solution qu'à l'état solide, où elle devient la maille élémentaire du réseau cristallin. Ces composés fermés sur eux-mêmes ont une seule acidité forte et ne donnent généralement pas de complexes.

Si, enfin, la saturation de l'ion PO_3^- est réalisée, non plus par fixation de groupements identiques, mais par fixation de donneur, d'eau par exemple, on obtient un terme de la série des phosphates (ortho, pyro, poly...) correspondant au degré de polymérisation de l'ion initial. Comme les métaphosphates vitreux, ces corps sont polyacides et donnent généralement des complexes.

Actuellement, il paraît faux de rechercher dans tous les métaphosphates les propriétés d'un même groupe élémentaire « PO_3M » qui serait répété n fois. Cela n'est vrai que dans les verres, et les polyphosphates, de chaîne suffisamment longue. En fait, c'est le groupement PO_2M qui apparaît caractéristique, dans les spectres d'absorption infra-rouge des métaphosphates cristallisés.

CONCLUSIONS

L'idée essentielle à laquelle conduit cette étude des métaphosphates est la nécessité de considérer avant tout l'ion métaphosphorique simple, où le phosphore n'est que tricoordiné comme un accepteur.

Cet ion peut se stabiliser : 1° soit par formation de chaîne — et dans ce cas une extrémité de la chaîne garde un caractère accepteur — on obtient alors des corps visqueux ou vitreux, capables de donner des associations moléculaires, ou même de déplacer des anhydrides.

2° Soit par cyclisation — et l'on obtient des corps cristallisés, plus stables, qui ne sont accepteurs que dans certaines conditions, par rupture de cycle.

3° Soit par fixation de donneur — et on obtient notamment la série des pyro et polyphosphates corps saturés et stables.

Le rôle d' « anhydride » des autres phosphates qui jouent le rôle d'acides, ainsi que la transformation mutuelle des diverses formes en

fonction de la température, sont, en fait, les seuls caractères communs de cette famille dite « homogène ».

Il faut plutôt rapprocher la chimie des métaphosphates de celles des composés dérivant d'éléments voisins du phosphore et qui présentent des configurations électroniques analogues.

Les principaux résultats expérimentaux que j'ai obtenus au cours de cette étude sont les suivants :

1. — Lors de la déshydratation du pyrophosphate acide, comme de l'acide pyrophosphorique, le premier métaphosphate formé est le dimère-soluble qui donne naissance au sel insoluble de Maddrell.

La déshydratation n'est d'ailleurs totale qu'au moment de la formation de ce sel insoluble.

2. — De nouvelles propriétés du dimétaphosphate soluble ont été mises en évidence : propriétés analogues à celles d'un anhydride d'acide. Facilité à donner des associations moléculaires.

4. — La méthode de Knorre, utilisée pour la préparation du trimétaphosphate, permet également la préparation du dimère à l'exclusion de tout autre métaphosphate et celle des différents polyphosphates connus : pyro, tri, tétra, déca...

Le mécanisme de cette préparation a été élucidé.

5. — Le tétra et le décaphosphate signalés par Fleitmann et Henneberg ont été retrouvés : ce ne sont pas à proprement parler des composés définis mais des associations moléculaires de composition eutectique ou péritectique.

6. — Une méthode simple permet de déduire ces résultats des courbes d'enregistrement thermopondéral.

7. — On a rendu compte des modes de préparation spéciaux nécessaires à l'obtention du mono et du tétramétaphosphate.

8. — L'aptitude à donner des complexes des méta et polyphosphates a été étudiée. Une méthode de dosage du triphosphate a été proposée.

9. — Les diagrammes de poudre Debye-Scherrer ainsi que les spectres d'absorption dans l'infra-rouge de 6μ à 15μ ont été réalisés. Sans qu'une étude complète ait été faite, on en a déduit un certain nombre de renseignements permettant de proposer des formules de structure pour les différents composés envisagés.

(Travail effectué à la Sorbonne, au laboratoire de chimie générale de M. le Professeur Paul Pascal).

BIBLIOGRAPHIE

1. Bellugue et Daudel. — *Rev. Sci.*, 1946, **84**, 9.
2. Pascal. — *Bull. Soc. Chim.*, 1924, **35**, 1119.
3. Treadwell et Lentwyller. — *Helv. Chim. Acta*, 1937, **20**, 931 ; 1938 **21**, 1450.
4. Karbe et Jander. — *Koll. Beih.*, **54**, 9.
   Rudy et Schloesser. — *Ang. Chem.*, 1940, **53**, 31.
5. Kiehl et Hill. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **54**, 1332.
   Ingerson et Morey. — *The Am. Chem. Min.*, 1943, **28**, 448.
6. Fleitmann et Henneberg. — *Lieb. Ann.*, 1848, **65**, 324.
7. Kantzer. — *Dipl. et. sup.*, Paris, 1942.
8. Chrétien. — *Ann. Chim.*, 1929, **12**, 143.
9. Berkeley — *Phil. Trans.*, 1904, **203** A, 209.
10. Doucet. — *J. Phys. Rad.*, 1943 [8], **4**, 41.
11. Pierret. — *Bull. Soc. Chim.*, 1926, **39**, 590.
12. Vallet. — *Thèse*, Paris 1936.
13. Bodforss. — *Z. Phys. Chem.*, 1932, **160** A, 142.
14. Bézier. — *J. Chim. Phys.*, 1944, **41**, 100-125.
15. Travers et Chu. — *C. R.*, 1934, **196**, 2169.
16. Bonneman. — *Ann. Chim.*, 1941, **16**, 395.
17. Knorre. — *Z. an. Chem.*, 1900, **24**, 369.
18. Réchid. — *Thèse*, 1933, Paris.
19. Maddrell. — *Lieb. Ann.*, 1847, **1**, 63.
20. Partridge, Everett, Hicks et Smith. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 454.
21. Selva. — *Thèse Strasbourg*, 1935.
22. Andress et Wüst. — *Z. anorg. Chem.*, 1938, **237**, 113 ; 1939, **241**, 196.
23. Boullé. — *Thèse*, 1941, Paris.
24. Cagliotı, Giacomello et Bianchi. — *Atti Ac. It. Rend.*, 1942.
25. Lecomte, Boullé et Dominé-Bergès. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, **20**, 764.
26. Pauling et Sherman. — *Z. Krist.*, 1937, **96**, 481.
27. A. Laforgue et D. Laforgue-Kantzer. — *C. R.*, 1949, **228**, 1735.
28. Pascal. — *Bull. Soc. Chim.*, 1923, **33**, 1611.
29. Levi et Peyronel. — *Z. Krist.*, 1935, **92**, 190.
30. Pascal. — *C. R.*, 1925, **180**, 664.
31. Kantzer. — *C. R.*, 1945, **220**, 661.
32. Souchay. — *Bull. Soc. Chim.*, 1947 [5], **14**, 529.
33. Warschauer. — *Z. anorg. Chem.*, 1903, **36**, 146.
34. Faivre et Chaudron. — *C. R.*, 1944, **219**, 29.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA β-ALANINE ET DE SES DÉRIVÉS

Par Pierre FUSIER (1)

I. — PRÉPARATION DE LA β-ALANINE

Les procédés de préparation de la β-alanine mis en œuvre jusqu'à ce jour reposent sur l'emploi :

1° de l'acide β-iodopropionique, Heintz (1), Mulder (2), Abderhalden (3) ; 2° de l'ester acrylique, Wender (4) ; 3° du phtalimide, Gabriel (5), Galat (6) ; 4° du succinimide ou du succinamide, Hoogewerff (7), Lengfeld (8), Holm (9), Hale (10), Weidel (11) ; 5° des acides β-nitropropionique, β-nitrosopropionique et cyanacétique, Lewkowitsch (12), Pechmann (13), Engel (14) ; 6° des dérivés cyanacétiques, Weygand (15), Rugli (16) ; 7° du β-aminopropionitrile, Ford (17) ou du nitrile acrylique, Carlson (18).

Nous avons repris quelques-unes de ces préparations en vue d'en étudier les rendements en β-alanine.

A. — Condensation du phtalimide potassé avec le β-bromopropionate d'éthyle

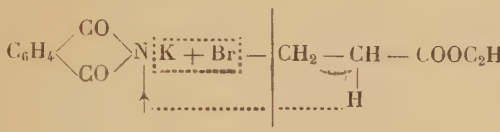
Goedeckemeyer (20) puis Gabriel (21) ont étudié la condensation entre l'ester monochloroacétique et le phtalimide potassé en vue d'obtenir le glycocolle. Nous avons appliqué cette réaction au β-bromopropionate d'éthyle, en chauffant pendant 4 heures en tube scellé le phtalimide potassé (22) et l'ester bromopropionique (23). Le contenu du tube est repris par 50 cm³ d'alcool absolu bouillant ; on en sépare BrK par filtration et évapore l'alcool ; il cristallise d'abord le phtali-

(1) Publication posthume extraite d'une thèse soutenue devant la Faculté des Sciences de Paris, le 7 juin 1948.

mide, F : 232°-233°, puis, après addition d'eau, l'*ester éthylique de la phtalyl β-alanine*, F : 73°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Rt : 15 o/o.

Analyse : Tr. o/o : N, 5,53. — Calc. : N, 5,66.

L'hydrolyse de cet ester par chauffage au bain-marie pendant 4 heures avec ClH à 30 o/o donne, après séparation de l'acide phtalique, évaporation à consistance visqueuse et addition d'alcool, le chlorhydrate de la β-alanine, F : 118°. Rendement de l'hydrolyse 95 o/o. L'apparition de phtalimide et de l'acrylate d'éthyle que nous avons pu caractériser dans les eaux-mères de la phtalyl β-alanine s'explique par la réaction de décomposition :



B. — Hydrogénation de l'acide cyanacétique et de ses sels

L'acide cyanacétique obtenu par la méthode habituelle (24) (25) a été hydrogéné en premier lieu par l'acide sulfurique et le zinc. Dans ces conditions, nous avons pu vérifier qu'il se forme suivant Wheeler (26) de l'acide acétique et de l'acide formique en même temps que de la β-alanine (Engel (14)), mais cette dernière est obtenue avec de très faibles rendements.

Nous avons, par suite, effectué l'hydrogénation par catalyse en nous inspirant des nombreux travaux ayant trait à l'hydrogénation des nitriles, Paal (27), Mignonac (28) (29) (30) (31), Carothers (32), Hartung (33), Rosenmund (34).

Reprenant les expériences de Rugli (16), nous avons réussi à améliorer le rendement de l'opération en opérant comme suit : 50 g. de cyanacétate de potassium sont dissous dans 500 cm³ d'alcool méthylique saturé à 0° de NH_3 et hydrogénés à 80°, sous une pression de 100 atmosphères en présence de 10 g. de nickel platiné (Delépine et Horeau (35)). L'absorption d'hydrogène est terminée au bout de 30 minutes d'agitation. L'évaporation du méthanol après élimination du catalyseur laisse le sel de K de la β-alanine. On le reprend par 100 cm³ d'H_2O et 40 cm³ d'acide acétique et on évapore sous pression réduite. Le résidu visqueux est additionné de 200 cm³ d'alcool absolu ; après amorçage et repos de 24 heures, on essore le précipité de β-alanine qu'on débarrasse du CH_3COOK qui l'accompagne par ébullition de 15 minutes avec 150 cm³ d'alcool absolu. On obtient ainsi 27,5 g. de β-alanine pure. Rt : 76 o/o.

Nous avons pu améliorer ce rendement en opérant à la température et à la pression ordinaire avec :

Cyanacétate de Na ou de K, 5 g. ; méthanol saturé d'NH_3, 150 cm^3 ; Ni platiné, 50 g.

La quantité d'hydrogène théorique pour le passage de $-C\equiv N$ à $-CH_2NH_2$ est absorbée en 90 minutes. Le rendement en β-alanine pure est de 80 o/o avec le sel de Na et de 85 o/o avec le sel de K ; le sel d'ammonium ne donne qu'un rendement de 50 o/o.

II. — PRÉPARATION DES ESTERS DE LA β-ALANINE

A. — Par estérification directe

Les esters méthyliques et éthyliques sont décrits par Franchimont (36), par Hale (10), Lengfeld (8), Harry (37), Hoogewerff (38), Holm (9), Abderhalden (3).

L'ester éthylique est sensible à l'action de la chaleur. Au cours de sa distillation sous 14 mm, il se décompose déjà sensiblement suivant : $NH_2-CH_2-CH_2COOC_2H_5 \rightleftarrows NH_3 + CH_2=CH-COOC_2H_5$ réaction inverse de la préparation de la β-alanine par Wender (4).

L'ester propylique préparé par estérification directe en présence d'un courant de ClH, a : $Eb_{10} = 67°\text{-}68°$, liquide incolore, se troublant rapidement en prenant l'aspect d'une masse opaque ; ce solide ne redistille pas au point initial.

Dès 1883 Curtius avait réalisé la peptidisation d'un acide aminé : l'ester éthylique du glycocolle se condense sur lui-même en solution dans l'eau légèrement alcaline en donnant un cyclopeptide, la dicétopipérazine, à côté d'un dérivé à chaîne linéaire provenant de la condensation de 4 molécules (39).

Nous avons pensé que la β-alanine pouvait de même donner un polypeptide à chaîne linéaire. Pour vérifier cette hypothèse, nous nous sommes adressé à l'ester propylique de la β-alanine qui a été soumis à plusieurs rectifications sous pression réduite. Le produit distillé d'abord absolument limpide se trouble ; nous l'avons abandonné pendant 15 jours en tube fermé. Il n'a pas tardé à se transformer en une masse entièrement solide, incolore, légèrement visqueuse. Séché dans le vide et lavé plusieurs fois à l'éther pour en séparer l'alcool propylique résultant de sa formation il se présente sous forme d'une poudre fine, incolore qui est purifiée par plusieurs précipitations à l'acétone à partir de sa solution aqueuse concentrée. Ce composé est soluble dans OH_2, insoluble dans la plupart des solvants organiques, F : 250° (déc.).

Nous l'avons caractérisé par la méthode de Fischer et Abderhalden (40-41) qui décroche la molécule de l'aminoacide de l'extrémité de la chaîne peptidique en la combinant avec le β-naphtalène sulfochlorure ce qui conduit au β-naphtalène sulfo-β-alanine, F : 135°. Par ailleurs l'hydrolyse sulfurique conduit à une quantité de β-alanine correspondant à 3 molécules par molécule d'ester, ce qui donne à penser que la formule est :

$$NH_2.CH_2.CH_2.CO\ NH.CH_2.CH_2\ CO\ NH\ CH_2.CH_2\ CO_2\ C_3H_7$$

et l'analyse le confirme.

Combustion : Tr. o/o : C, 52,44 ; H, 8,36 ; N, 15,57. — Calc. pour $C_{12}H_{23}O_4N_3$: C, 52,74 ; H, 8,42 ; N, 15,38.

B. — Hydrogénation des esters cyanacétiques

Le cyanacétate d'éthyle, obtenu avec d'excellents rendements par action d'une solution aqueuse de cyanure de sodium (15 g. dans 20 cm^3 OH_2) sur le monochloracétate d'éthyle (31 g.) en solution dans l'alcool absolu (100 cm^3).

Son hydrogénation catalytique a été réalisée sur du platine Adams par Wevgand (15) et sur du palladium-alcool polyvinylique par Kanavagh (42).

1° *A la pression atmosphérique.* — Nous avons effectué l'hydrogénation sur nickel Raney platiné, dans différents solvants. Le pourcentage d'H fixé varie avec les solvants : 10 g. d'ester cyanacétique en présence de 5 g. de nickel platiné avec 0,3 g. de Cl_6PtH_2 ont donné :

Alcool absolu saturé d'NH_3.	60 o/o
Alcool absolu	75 »
Dioxane ammoniacal.	75 »
Anhydride acétique	85 »

mais les rendements en esters de la β-alanine n'ont jamais été supérieurs à 25 o/o car il se forme en même temps les amines secondaire et tertiaire. Dans l'alcool saturé d'ammoniac, cette réaction parasite est très diminuée, le cyanacétate d'éthyle donne le cyanacétamide et on se trouve en présence des dérivés résultant de l'hydrogénation simultanée de ces composés. Par contre, l'anhydride acétique nous a permis d'obtenir le *dérivé N-acétylé de l'ester éthylique de la β-alanine*, $C_7H_{13}O_3N$. $Eb_{12} = 151°\text{-}152°$; $Eb_{3,5} = 133°\text{-}134°$; $n_D^{15} = 1,4548$. Rt : 50 o/o.

Analyse : Tr. o/o : N, 8,68. — Calc. pour $CH_3.CO.NH.CH_2CH_2COOC_2H_5$: N, 8,80.

Dans des conditions analogues le cyanacétate de méthyle donne le *dérivé N-acélylé de l'ester méthylique de la β-alanine*, $C_6H_{11}O_3N$. $Eb_{3,5} = 131°$-$132°$; $n_D^{15} = 1,4570$. Tr. o/o : N, 9,52. — Calc. : N, 9,65, rendement 50 o/o et le cyanacétate de propyle, le *dérivé N-acétylé de l'ester propylique de la β-alanine*, $C_8H_{15}O_3N$. $Eb_{3,5} = 137°$-$138°$; $n_D^{15} = 1,4530$. Tr. o/o : N, 8,01. — Calc. : N, 8,09. Rt : 50 o/o.

Ces esters N-acétylés conduisent facilement à froid par action de l'alcool saturé d'ammoniac à l'*acétyl β-aminopropionamide*, $C_5H_8O_2N$, sol : OH_2, alcool, insoluble dans l'éther. $F = 156°$.

Dosage d'azote : Tr. o/o : N, 21,42. — Calc. : N, 21,53.

2° *L'hydrogénation sous pression* nous a donné à partir du cyanacétate d'éthyle l'ester éthylique de la β-alanine, $Eb_{4,5} = 50°$-$51°$, avec un rendement de 50 o/o : cyanacétate d'éthyle : 10 g., alcool absolu : 200 cm^3, Ni : 5 g. (Cl_4Pt : 0,3 g.) ; $P = 100$ kg ; $T = 80°$.

L'ester éthylique de la β-alanine se transforme aisément par chauffage en l'ester acrylique correspondant.

III. — PRÉPARATION DU β-AMINOPROPIONAMIDE

Franchimont (36) l'a préparé par action d'une solution saturée de gaz ammoniac dans l'alcool méthylique sur l'ester méthylique de la β-alanine. Nous avons essayé de l'obtenir directement :

A) par hydrogénation catalytique du cyanacétate d'éthyle dans l'alcool saturé d'NH_3 : cyanacétate d'éthyle : 10 g. ; méthanol saturé à 0° de NH_3 : 150 cm^3 ; nickel de Raney : 5 g. ; $P = 80$ atm. ; $T = 80°$. Durée de l'hydrogénation 45 minutes. On sépare le catalyseur par filtration et évapore le solvant. Le résidu est repris par l'eau et la solution est extraite plusieurs fois à l'éther. Les extraits éthérés séchés sur SO_4Na_2 sont soumis à l'évaporation lente. Le β-aminopropionamide se décompose en premier lieu sous forme de fines aiguilles déliquescentes. Il reste un faible résidu visqueux, mélange de cyanacétate non hydrogéné et d'ester éthylique de la β-alanine. La solution aqueuse évaporée pour chasser NH_3 puis reprise par l'eau est additionnée de ClH jusqu'à $pH = 2$, puis concentrée. Le chlorhydrate du β-aminopropionamide cristallisé, $F = 149°$, très soluble HO_2, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Rt : 60 o/o.

Analyse : Tr. o/o : Cl, 28,47. — Calc. : Cl, 28,50.

B) Nous avons essayé également d'obtenir le β-aminopropionamide par hydrogénation catalytique du cyanacétamide que nous avons

obtenu avec un rendement de 94 o/o par action d'une solution aqueuse saturée à 0° d'NH_3 sur le cyanacétate d'éthyle. Nous avons constaté que l'hydrogénation se fait mal à la pression ordinaire, sur nickel Raney, tandis que, d'après Carlson (43), elle se produit sur palladium ; sur nickel de Raney platiné nous n'avons obtenu que 75 o/o de la fixation d'hydrogène théorique.

Par contre sous une pression de 50-60 atm. et à 40°-50° nous avons obtenu l'amide avec un rendement de 86-88 o/o.

Saponification du β-aminopropionamide. — Avant d'entreprendre la saponification du β-aminopropionamide, nous avons vérifié la stabilité de la β-alanine vis-à-vis des alcalis : la β-alanine reste pratiquement inalterée quand on la soumet à l'action de la lessive de soude, même concentrée et à l'ébullition. Par ailleurs nous avons étudié les vitesses de saponification comparées des acétamide, acétamides chlorés, cyanacétamide.

Les résultats sont les suivants :

1° les vitesses de saponification des acétamides chlorés augmentent avec l'introduction des ions *Cl* dans la molécule ;

2° la vitesse de saponification du cyanacétamide à 45° se superpose sensiblement à celle du monochloroacétamide à la température ordinaire.

La saponification du β-aminopropionamide en milieu alcalin ne nous ayant pas donné de bons résultats, nous lui avons préféré la saponification chlorhydrique : à 12,45 g. de chlorhydrate de β-aminopropionamide (1/10 de mol.), on ajoute 40 cm^3 de ClH à 20 o/o et on porte à l'ébullition pendant 5 heures. Par évaporation sous pression réduite et reprises répétées par H_2O, on élimine l'excès de ClH ; le résidu séché sur vide sulfurique est traité à reflux pendant 10 minutes avec 80 cm^3 d'alcool isopropylique ; le $ClNH_4$ insoluble est séparé à chaud ; le filtrat refroidi laisse cristalliser le chlorhydrate de la β-alanine. Rt : 74 o/o. La β-alanine pure est obtenue avec 95 o/o de rendement par double décomposition du chlorhydrate avec HOLi.

On peut conclure que l'hydrogénation du cyanacétate d'éthyle dans un solvant saturé de gaz ammoniac conduit au β-aminopropionamide. Celui-ci est obtenu avec d'excellents rendements par hydrogénation catalytique du cyanacétamide et son hydrolyse chlorhydrique conduit à la β-alanine avec des rendements de l'ordre de 70 o/o.

IV. — CONDENSATION DE LA β-ALANINE AVEC QUELQUES DÉRIVÉS SULFOCHLORÉS

Nous avons essayé de préparer des dérivés insolubles de la β-alanine dans le but de pouvoir isoler quantitativement cet aminoacide des mélanges complexes dans lesquels elle prend naissance.

Benzène sulfo-β-alanine. $C_9H_{11}O_4NS$. — 8,8 g. de chlorure de benzène sulfonyle (44) ont été condensés avec 4,5 g. de β-alanine dans 50 cm³ de NaOH 2*n*. Le mélange est agité jusqu'à obtention d'une solution claire. On ajoute du ClH au 1/4 dans le liquide filtré. Si on opère à froid, le produit huileux qui précipite par addition de l'acide se prend en masse. On le sépare par essorage et le lave à l'eau glacée. Rt : 70 o/o. Insoluble dans l'eau glacée, soluble dans l'eau chaude, l'éther, l'alcool, le chloroforme. F = 112°.

Dosage acidimétrique : P. M. Tr. : 228. — Calc. : 229.

β-naphtalène sulfo-β-alanine. $C_{13}H_{13}O_4NS$. — Ces dérivés des acides aminés sont intéressants par leur grande insolubilité dans l'eau (45). Weinstock (19) a pu déterminer quantitativement la β-alanine de l'acide pantothénique en formant la combinaison avec le β-naphtalène sulfochlorure.

Nous avons obtenu très rapidement cette combinaison en opérant comme suit : 11,500 g. de β-naphtalène sulfochlorure (46) et 4,5 g. de β-alanine dans 70 cm³ de NaOH 2*n* ont été soumis à l'agitation mécanique à 50° pendant 2 heures. Après filtration on acidifie fortement le filtrat, essore, lave à l'eau le précipité obtenu. F = 135°-136°. Rendement théorique.

β-anthraquinone sulfo-β-alanine. $C_{17}H_{13}O_6NS$. — Le β-anthraquinone sulfochlorure a été utilisé par Hinsberg (47) pour la diagnose des amines primaire et secondaire. La condensation avec la β-alanine nous a fourni un dérivé nouveau remarquable par sa grande insolubilité.

Nous avons préparé le β-anthraquinone sulfochlorure en nous inspirant de la technique de Mac Houl (48) mais en la modifiant. On chauffe à 180° pendant 4 heures 21 g. (1/10 mol.) de Cl_5P et 31 g. (1/10 mol.) d'anthraquinone β-sulfonate de sodium sec ; on ajoute 20 cm³ de $POCl_3$ pour liquéfier la masse. En fin de réaction on élimine $POCl_3$ par distillation. Le résidu est broyé au mortier avec de l'eau, essoré, séché sous vide et extrait plusieurs fois par le toluène à l'ébullition. Par refroidissement les extraits toluéniques laissent déposer le sulfochlorure. On le redissout dans l'acide acétique et le reprécipite par l'eau. Rendement 30 g. poudre légèrement jaunâtre. F = 193°.

Condensation avec la β-alanine. — On additionne par petites portions 15,3 g. de sulfochlorure finement divisé dans une solution de 4,5 g. de β-alanine dans 50 cm³ de NaOH 2*n* sous forte agitation mécanique. On maintient au B.-M. pendant 3 heures. Le liquide encore trouble est centrifugé et la solution obtenue est additionnée de ClH jusqu'à précipitation totale. On essore le précipité obtenu et on le dessèche sous vide sulfurique. Poids obtenu 10 g. On le purifie par dissolution dans CO_3Na_2 à 10 o/o et reprécipitation par ClH. Poudre fine, légèrement jaunâtre, F = 170°, insoluble dans l'eau et les solvants usuels, soluble dans CH_3COOH.

Dosage acidimétrique : P. M. Tr. : 357. — Calc. : 359.

Dosage de N : Tr. : 3,85. — Calc. : 3,9.

L'insolubilité de ces 3 composés augmente considérablement avec le poids moléculaire : le benzène sulfo-β-alanine est facilement soluble dans l'eau chaude, le dérivé naphtalénique soluble à 1 o/oo, enfin l'anthraquinone sulfo-β-alanine totalement insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques.

V. — DÉRIVÉS SULFAMIDÉS DE LA β-ALANINE

Lespagnol (49) a préparé les dérivés sulfamidés du glycocolle, de l'α-alanine et de la cystéine et a montré que l'introduction du carboxyle dans la molécule conservait, contrairement à ce qu'on aurait pu craindre, l'activité bactériostatique. Nous avons voulu voir s'il en était de même du dérivé sulfamidé de la β-alanine et de ses dérivés.

Acétyl sulfanyl-β-alanide. $C_{11}H_{14}O_5N_2S$:

$$CH_3 — CO — NH — C_6H_4 — SO_2NH — CH_2 — CH_2 — COOH.$$

11,8 g. de *p*.acétamidobenzène sulfochlorure (50) et 4,5 g. de β-alanine sont additionnés de 50 cm³ de NaOH 2*n*. Cette quantité de soude a pour but de salifier le carboxyle et de neutraliser l'acide chlorhydrique formé pendant la réaction. Le mélange est agité mécaniquement jusqu'à obtention d'une solution tout à fait limpide (1/2 heure).

On précipite le dérivé acétylé formé par addition de ClH au 1/4. Le précipité commence à apparaître à *p*H = 5 et la précipitation totale a lieu à *p*H = 2. Cette zone de *p*H peut être traversée sans que le dérivé sulfamidé apparaisse. Dans ce cas, la solution claire, après repos d'une nuit, se prend généralement en une masse de longues aiguilles enchevêtrées. On essore le dérivé obtenu, le lave à l'eau et le sèche sous vide sulfurique. Rt : 75 o/o. L'acétyl-sulfanil β-ala-

nide est recristallisé dans l'alcool, F = 173° ; il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool.

Dosage acidimétrique : P. M. Tr. : 287. — Calc. : 286.

Dosage d'azote : Tr. o/o : N, 9,80. — Calc. : N, 9,78.

Chlorhydrate du sulfanil β-alanide, $C_9H_{13}O_4N_2ClS$, obtenu par désacétylation du dérivé précédent (10 g.), par chauffage pendant 30 minutes avec 60 cm³ de ClH ($d = 1,08$). Le chlorhydrate cristallise après légère concentration de la solution. On l'essore et le lave rapidement à l'éther pour éliminer l'acide acétique qu'il retient. Poids obtenu : 9 5 g., F = 139°, soluble à froid dans l'eau et l'alcool.

Analyse : Tr. o/o : Cl, 12,59. — Calc. : Cl, 12,65.

Sulfanil β-alanide. $C_9H_{12}O_4N_2S$:

$$NH_2 - C_6H_4 - SO_2NH - CH_2 - CH_2 - COOH.$$

On dissout le chlorhydrate du sulfanyl β-alanide dans le minimum d'eau ; on tamponne la solution par du chlorure d'ammonium et on ajoute goutte à goutte de la soude 2*n*. On peut également neutraliser par du bicarbonate de sodium ajouté par petites portions. Vers *p*H = 2 à 3, la précipitation est totale. Comme dans le cas du dérivé acétylé, la solution peut rester limpide. Par addition de germes et frottement, le mélange se prend rapidement en masse. On essore et purifie par ébullition dans l'eau en présence de charbon. Le sulfanil β-alanide se présente sous forme d'aiguilles soyeuses, incolores, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau froide, facilement à chaud. F = 115°5 (crist. H_2O).

Dosage acidimétrique : P. M. Tr. : 243. — Calc. : 244.

Dosage d'azote : Tr. o/o : N, 11,40. — Calc. : N, 11,47.

Chlorhydrate de l'ester éthylique du sulfanil β-alanide. $C_{11}H_{17}O_4N_2ClS$:

$$NH_2 - C_6H_4 - SO_2NH - CH_2 - CH_2 - COOC_2H_5, ClH.$$

Le sulfanil β-alanide en solution dans l'alcool éthylique absolu est saturé de gaz chlorhydrique sec jusqu'à poids constant. Le chlorhydrate de l'ester peu soluble se dépose. On l'essore. Rt : 78 o/o. Ce composé est soluble dans H_2O, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. F = 122°.

Tr. o/o : Cl, 11,88. — Calc. : Cl, 11,50.

L'ester éthylique du sulfanil β-alanide, $C_{11}H_{16}O_4N_2S$, obtenu avec un rendement de 80 o/o par neutralisation d'une solution aqueuse

très concentrée du chlorhydrate, par CO_3Na_2, est peu soluble dans le benzène, l'éther et l'eau. Il est soluble dans l'alcool. F = 86°.

Dosage d'azote : Tr. o/o : N, 10,25. — Calc. : N, 10,29.

L'ester méthylique du sulfanil β-alanide, $C_{10}H_{14}O_4N_2S$, obtenu de la même manière, fond à 72°5.

Sulfanil β-aminopropionamide. $C_9H_{13}O_3N_3S$:

$$NH_2 - C_6H_4 - SO_2NH - CH_2 - CH_2CONH_2.$$

L'ester méthylique ou éthylique précédent dissous dans l'alcool correspondant est saturé à froid par NH_3. La solution est abandonnée pendant 3 jours en vase clos. Par concentration de la solution, le dérivé amidé apparaît en rosettes d'aiguilles. On le recristallise dans l'alcool après décoloration sur charbon. On peut l'obtenir plus aisément en laissant du chlorhydrate de l'ester en suspension dans l'alcool saturé de gaz ammoniac. Après repos de 3 jours, on obtient, par évaporation du solvant, un mélange de chlorure d'ammonium et du dérivé amidé. On reprend par l'eau qui laisse l'amide insoluble. F = 155°.

Dosage d'azote : Tr. o/o : N, 17,19. — Calc. : N, 17,28.

Nous avons aussi essayé, mais sans avantage, de préparer ces dérivés sulfamidés par le procédé nouveau indiqué par Galat (51) pour la synthèse du 1162 F. (procédé au carbanilide et au formanilide).

L'étude physiologique de ces dérivés sulfamidés fait l'objet d'un autre mémoire.

Laboratoire de Chimie Organique,
Faculté de Pharmacie.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Heintz (W.). — *Ann.*, 1870, **156**, 25.
(2) Mulder (E.). — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1876, **9**, 1903.
(3) Abderhalden (E.) et Fodor (A.). — *Z. physiol. chem.*, 1913, **85**, 114.
(4) Wender (V.). — *Gazz. chim. Italiana*, 1889, **19**, 437.
(5) Gabriel (S.). — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1905, **38**, 633.
(6) Galat (A.). — *J. amer. chem. Soc.*, 1945, **67**, 1414.
(7) Hoogewerff (S.) et Van Dorp (A.). — *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1891, **10**, 25.
(8) Lengfeld (F.) et Stieglitz (S.). — *Am. chem. J.*, 1893, **15**, 508.
(9) Holm (F. H.). — *Arch. d. Pharm.*, 1904, **242**, 597.
(10) Hale (W. S.) et Honan (E. M.). — *J. amer. chem. Soc.*, 1919, **41**, 774.
(11) Weidel (M.) et Roithner (E.). — *Monatsh.*, 1896, **17**, 172.
(12) Lewkowitsch (J.). — *J. prakt. chem.*, 1879, **20**, 169.
(13) Pechmann (H. von). — *Ann.*, 1891, **264**, 288.

(14) Engel (R.). — *Thèse Doct. Sc. Paris*, 1875, 8.
(15) Weygand (F.). — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 256.
(16) Rugli (P.) et Businger (A.). — *Helv. chim. Acta*, 1942, **25**, 35.
(17) Ford (J. H.). — *J. amer. chem. Soc.*, 1945, **67**, 876.
(18) Carlson (H.) et Hotchkiss (N.). — *J. amer. Pharm. Assoc.*, 1946, **35**, 11.
(19) Weinstock (H. H.), Mitchell (H. K.), Pratt (E. F.) et Williams (R. S.). — *J. amer. chem. Soc.*, 1939, **61**, 1421.
(20) Goedeckemeyer (C.). — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1888, **21**, 2688.
(21) Gabriel (S.) et Kroseberg (K.). — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1889, **22**, 426.
(22) *Synthèses organiques :* Trad. franç., 165 et 416.
(23) *Synthèses organiques :* Trad. franç., 27 et 174.
(24) Fiquet (E.). — *Ann. chim.*, 1893 [6], **29**, 439.
(25) *Synthèses organiques :* Trad. franç., 250.
(26) Wheeler (G.). — *Z. chem.*, 1867, **10**, 67.
(27) Paal (C.) et Gerum (J.). — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1909, **42**, 1553.
(28) Mignonac (G.). — *C. R.*, 1920, **171**, 114.
(29) Mignonac (G.). — *Ann. Chim.*, 1934, **2**, 225.
(30) Mignonac (G.). — Brevet français n° 647 090 du 23/5/1927.
(31) Mignonac (G.). — Brevet français n° 638 550 du 9/12/1926.
(32) Carothers (W. H.) et Jones (G. A.). — *J. amer. chem. Soc.*, 1925, **47**, 3051.
(33) Hartung (W. H.). — *J. amer. chem. Soc.*, 1928, **50**, 3370.
(34) Rosenmund (K. W.) et Pfankuch (E.). — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1923, **56**, 2258.
(35) Delépine (M.) et Horeau (A.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1937 [5], **4**, 33.
(36) Franchimont (A. P. N.) et Friedmann (H.). — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1906, **25**, 80.
(37) Harry (H.) et coll. — *J. amer. chem. Soc.*, 1940, **62**, 3266.
(38) Hoogewerff (S.) et Van Dorp (A.). — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1890, **9**, 54.
(39) Curtius (Th.). — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1904, **37**, 1284.
(40) Fischer (E.) et Abderhalden (E.). — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1907, **40**, 3544.
(41) Fischer (E.) et Funck (C.) — *Z. physiol. chem.*, 1910, **64**, 436.
(42) Kanavagh (K. E.) et Nord (F. F.). — *J. amer. chem. Soc.*, 1944, **66**, 2126.
(43) Carlson (G. H). — Brevet américain n° 2 354 909 du 1/8/1944.
(44) *Synthèses organiques :* Trad. franç., 231.
(45) Fischer (E.). — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1906, **39**, 539.
(46) Bourgeois (E.). — *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1899, **18**, 439.
(47) Hinsberg (O.). — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1900, **33**, 3526.
(48) Mac Houl (D. A.). — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1889, **13**, 692.
(49) Lespagnol (A.), Levaditi (C.) et Decoisy (M.). — *C. R. Soc. Biol.*, 1943, **137**, 104.
(50) *Synthèses organiques :* Trad. franç., 228.
(51) Galat (A.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1944, **36**, 192.

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME 5

Pages

Titre de volume. 1

Contribution à l'étude du système plomb-oxygène, par Théodore Katz 5

Étude d'un gel chimiquement indifférent, par Anne-Marie Biget . 66

Obtention d'oxydes purs par électrolyse, par Marthe Dominé-Bergès 106

Sur les semicarbazones des acides *cis* et *trans*-pinoniques actifs (issus du *d*-pinène), par Marcel Delépine et Marius Badoche . 153

Sur le comportement de l'alumine et de l'oxyde de titane vis-à-vis des oxydes de fer, par Emile Pouillard 164

Sur le benzsélénazole et quelques-uns de ses dérivés, par J. Dévelotte 215

Préparation et propriétés d'un polyamide hydroxylé. Le polyhexaméthylène $\alpha\alpha'$ dihydroxyadipamide, par G. Beauvalet . . . 313

Recherches sur les conditions de précipitation et de stabilité en milieu aqueux des uranates d'ammonium, de sodium et de potassium. Application à l'étude des sulfures : « orangé » et « rouge » d'uranium, par Gabriel Tridot 358

Céto-acides et dicétones mésodihydroanthracéniques, par Jean Rigaudy 398

Discussion Emschwiller-Gauguin 453

Spectre infra-rouge et structure de la liaison peptidique, par Henri Lenormant 459

Contribution à l'étude des dicétimines et de leurs dérivés, par Kanji G. Ashar 529

Pages

Étude des relations entre la fluorescence et la nature des substituants sur la molécule de l'acridone. I. — Préparation des dérivés acridoniques, par L. Villemey 570

Emploi des cétones β-chlorovinylées à la synthèse de quelques polyènes et hétérocycles, par Marc Julia 595

Étude des relations entre la fluorescence et la nature des substituants sur la molécule de l'acridone. II. — Fluorométrie, par Lucien Villemey 642

Action des amines quaternaires à chaîne grasse sur les protéines, les lipides et les cénapses lipoprotéiques, par Jacques Polonovski 671

Semicarbazones de la nopinone (de l'essence de térébenthine de Bordeaux), par Marcel Delépine et Marius Badoche 771

Étude des relations entre la fluorescence et la nature des substituants sur la molécule de l'acridone. III. — Spectrographie de fluorescence. Zone d'excitation. Absorption, par Lucien Villemey. 779

Contribution à l'étude de la constitution et de la filiation des poly et métaphosphates, par Denise Laforgue-Kantzer . . . 819

Contribution à l'étude de la β-alanine et de ses dérivés, par Pierre Fusier 882

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1950, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1101, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS. BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566), LAVAL, N° 2248. — 11-1950.

DATE DUE

3 8198 301 732 408
UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO